ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

164. BAND, 1./2. HEFT

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1933

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. Bennewitz und *W. Neumann*, Über den Mechanismus der Knallgaselektrode. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 2. 33.)

A. Szalay, Die Zerstörung von hochpolymeren Molekülen mittels Ultraschallwellen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 33.)

Ludwig Imre, Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. II. Die Elementarprozesse bei der Ausbildung einer aus mehreren Komponenten bestehenden Grenzschicht. (Eingegangen am 24. 2. 33.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über den Chemismus der Addition an Doppelbindungsgruppen.

Von

A. Burawoy.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 5. 1. 33.)

Es wird der Einfluss von Substituenten auf die Additionsgeschwindigkeit an mehrfache Bindungen mit dem Einfluss von Substituenten auf die Menge an Biradikalmolekülen verglichen, als welche Verbindungen mit mehrfachen Bindungen teilweise auftreten und welche deren *R*-Bandenabsorption hervorrufen. Es wird gefolgert, dass bei zahlreichen Reaktionen die Addition unter direkter Anlagerung an die ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle verläuft, deren Sättigungsgrad für die Additionsgeschwindigkeit entscheidend ist. Bei einigen anderen Reaktionen nimmt hingegen die Geschwindigkeit mit dem polaren Charakter der sich addierenden Verbindungen zu. In diesem Fall geht der Anlagerung die Bildung einer Molekülverbindung voraus. Verschieden von diesen Additionsreaktionen sind solche, die zu heteropolaren Verbindungen führen.

Kürzlich ist in mehreren Arbeiten[1]) gezeigt worden, dass die Lichtabsorption der organischen Verbindungen sich auf zwei verschiedenartige Chromophortypen zurückführen lässt: 1. Auf ungesättigte Atome freier Monoradikale (z. B. Triarylmethyle) oder auf Doppelbindungsgruppen, die sich in einem biradikalartigen Zustand befinden (*R*-Chromophore). 2. Auf konjugierte Systeme (*K*-Chromophore).

R-Chromophore und *K*-Chromophore können in ein und derselben Verbindung vorhanden sein. Es bestehen alsdann Gleichgewichte zwischen elektronenisomeren Molekülen, z. B. bei Nitrosobenzol gemäss Gleichung (I)[2]). Aus der geringen Intensität der *R*-Banden folgt, dass diese Gleichgewichte nur geringe Mengen (im allgemeinen unter 1%)[3]) an Biradikalform enthalten[4]).

[1]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3155. 1930. **64**, 462, 1636. 1931. **65**, 941, 947. 1932. J. pr. Ch. (2) **135**, 145. 1932. [2]) Dass auch gesättigte Moleküle entsprechend der wahren Strukturformel $C_6H_5-N=O$ im Gleichgewicht vorhanden sind, wird demnächst gezeigt werden. [3]) Siehe hierzu A. Burawoy (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 476. 1931). Die dort angegebenen Zahlen sind, wie an anderer Stelle gezeigt wird, um eine Zehnerpotenz zu gross. [4]) Kürzlich haben S. B. Hendricks und G. E. Hilbert (J. Am. chem. Soc. **53**, 4284. 1931) aus dem von P. Pascal (Bl. Soc. chim. France (4) **9**, 6, 79, 134, 177, 336. 1911) beobachteten paramagnetischem Verhalten verschiedener Ketone, Aldehyde und Nitrosoverbin-

(I) $\bigcirc - N = O \rightleftarrows \bigcirc - \underset{|}{N} - \underset{|}{O}.$

Diese beiden in verschiedenen elektronenisomeren Molekülen ausgebildeten Chromophortypen unterscheiden sich bereits äusserlich in den Absorptionsspektren durch die wesentlich verschiedene Persistenz (Intensität) ihrer Banden. Die *R*-Banden der in vorliegender Arbeit interessierenden *R*-Chromophore besitzen im allgemeinen sehr geringe Intensität. Solche Banden zeigen bereits Verbindungen, bei denen nur Doppelbindungsgruppen die Lichtabsorption verursachen können, wie Aceton, Azomethan, Äthylen und andere, aber auch die ungesättigten Atome freier Monoradikale, wie der Triarylmethyle. Dass die Doppelbindungsgruppen ihre Banden einem radikalartigen Zustand verdanken, wird durch das gleichmässige optische Verhalten dieser Gruppen einerseits, der ungesättigten Atome der freien Monoradikale andererseits bei wechselnder Substitution und anderem erwiesen: 1. Wechselnde Substitution durch Kohlenwasserstoffreste verschiebt alle *R*-Banden in gleicher Weise. 2. Positive Gruppen (NR_2, OR) wirken in beiden Fällen nicht bathochrom. 3. Die *R*-Bande des Triphenylmethyls verschwindet beim Übergang in das Ion $R_3C \longrightarrow (R_3C)^{\cdot}$ ebenso wie die *R*-Banden von Doppelbindungsgruppen bei der Addition eines Säuremoleküls, z. B. $R_2C{-}\underset{|}{O}{-} \xrightarrow[+HX]{} (R_2C{-}OH)^{\cdot}X'$, also auch hier vollkommen analog beim Übergang in das Ion.

Wesentlich für die Darlegungen vorliegender Arbeit ist aber vor allem: Da die Dissoziation der Äthane und Hydrazine in ihre Radikale $R_3C{-}CR_3 \rightleftarrows 2\,R_3C{-}$ bzw. $R_2N{-}NR_2 \rightleftarrows 2\,R_2N{-}$ dem Übergang der gesättigten Doppelbindungen in ihre Biradikalform $E = E' \rightleftarrows \underset{|}{E} - \underset{|}{E'}$ (E bzw. $E' = R_2C$, RN, O oder S) entspricht, so nimmt die Persistenz (Intensität) der *R*-Banden und damit die Menge der Biradikalform erwartungsgemäss in derselben Reihenfolge der Substituenten (R) zu, wie die Dissoziation der Äthane und Hydrazine: Im allgemeinen in der Reihe CH_3[1] $< C_2H_5 < C_3H_7 < C_4H_9\text{-}n < C_4H_9\text{-}i < C(CH_3)_3$, $C_nH_{2n+1} < C_6H_5 < C_6H_5 \cdot C_6H_4 < C(C_6H_5)_3$ und $C_6H_5 < C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3\,(p) < C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\,(p)$[2].

dungen auf die Existenz derartiger Gleichgewichte geschlossen und aus der Grösse ihres Paramagnetismus im Vergleich zu der des freien Radikals α-Naphthyldiphenylmethyl die Menge der Biradikalform auf weniger als 1% geschätzt.

[1]) Ungefähr in dieser Reihenfolge der aliphatischen Substituenten nimmt nach J. B. Conant und seinen Mitarbeitern (J. Am. chem. Soc. **47**, 572, 3068. 1925. **48**, 1743. 1926. **53**, 676. 1931) die Dissoziation der Dialkyldixanthyläthane, nach den Messungen von V. Henri (Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3627. 1913) die Intensität der *R*-Banden der aliphatischen Ketone zu. [2]) Diese Feststellung lässt sich weiterhin nachprüfen durch Vergleich anderer Substituenten. So verstärken positive Gruppen in Bindung an aromatische Substituenten der ungesättigten Radikalatome in *o*-Stellung stärker die Äthandissoziation als in *p*-Stellung, während entsprechende Untersuchungen über die Persistenzänderungen der *R*-Banden vorläufig nicht vorliegen.

Diese Ergebnisse sind nicht nur für das Problem der Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution sowie das Valenzproblem der mehrfachen Bindungen[1]), sondern auch für zahlreiche andere Probleme von Interesse; davon behandelt die vorliegende Arbeit den

Chemismus der Addition an Doppelbindungsgruppen.

Davon ausgehend, dass die *R*-Banden auf mehrfache Bindungen zurückzuführen sind, die sich in einem biradikalartigen Zustand befinden, wird ausgeführt werden: Die Doppelbindungsgruppen verdanken ihre grosse Reaktionsfähigkeit den als Biradikale frei existierenden Molekülen. Entscheidend für die Geschwindigkeit der Addition können zwei Faktoren sein:

1. Der Sättigungsgrad[2]) der Doppelbindungsgruppen (richtiger der Sättigungsgrad der ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle). Ist dies der Fall, so wird die Anlagerung direkt an die ungesättigten Atome dieser Biradikale analog der Anlagerung an die ungesättigten Atome freier Monoradikale erfolgen.

2. Der polare Charakter der anlagernden Moleküle. Alsdann geht der Anlagerung die Bildung einer Molekülverbindung voraus, die als langsamster Vorgang die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Zuerst möge gezeigt werden, dass eine Klärung des Chemismus der Addition an Doppelbindungsgruppen möglich ist durch einen Vergleich der Additionsgeschwindigkeit mit der relativen

---

[1]) Siehe hierzu A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 941. 1932.

[2]) Der Sättigungsgrad soll hierbei auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit definiert sein durch die Fähigkeit eines ungesättigten Radikalatoms mit einem anderen unter Bildung einer homöopolaren Bindung zusammenzutreten, z. B. die Neigung der zwei ungesättigten Atome eines Biradikals zum Übergang in die gesättigte Doppelbindung $\underset{|}{E} - \underset{|}{E'} \rightarrow E = E'$ (E bzw. $E' = R_2C$, RN, O oder S) oder zur Anlagerung anderer ungesättigter Atome wie Brom oder Wasserstoff $E - E' + X_2 \rightarrow \underset{X}{\underset{|}{E}} - \underset{X}{\underset{|}{E'}}$. Der Sättigungsgrad eines solchen ungesättigten Radikalatoms ist abhängig von der sättigenden Wirkung („Affinitätsbeanspruchung") seiner Substituenten (R), wobei hier über das Wesen dieser Wirkung nichts Näheres ausgesagt werden soll. Der Sättigungsgrad ist keineswegs eine absolute Grösse. Ein ungesättigtes Radikalatom besitzt keinen bestimmten Sättigungsgrad. Dieser ist vielmehr weitgehend von den herantretenden Addenden abhängig. Eine energetische Fassung des Sättigungsgrades ist deshalb nicht möglich. Der Begriff des Sättigungsgrades hat einen Sinn nur als eine vergleichende Grösse, die etwas über die Abhängigkeit der Additionsfähigkeit ungesättigter Atome von den Substituenten aussagt.

Menge der vorhandenen Biradikalmoleküle bei wechselnder Substitution der Doppelbindungsgruppen.

Bestimmend für die Geschwindigkeit der Addition konnte die Neigung der Doppelbindungen zur Aufspaltung sein. Sie sollte alsdann um so schneller verlaufen, je leichter die Aufspaltung erfolgt, also je mehr Moleküle als Biradikale vorliegen, d. h. in der oben wiedergegebenen Reihe der Substituenten. In diesem Falle könnten prinzipiell die herantretenden Fremdmoleküle bereits mit den gesättigten Molekülen, aber auch erst spontan mit den sich langsamer nachbildenden Biradikalmolekülen reagieren.

Es konnte auch die Neigung zur primären Bildung einer Molekülverbindung, d. h. der polare Charakter der addierenden Verbindungen, bestimmend für die Additionsgeschwindigkeit sein. Da aber, wie unten näher ausgeführt wird, der polare Charakter einer Verbindung ebenfalls in der Reihe der Substituenten C_nH_{2n+1}, C_6H_5, $C_6H_4 \cdot OR$ (*p*), $C_6H_4 \cdot NR_2$ (*p*), z. B. vom Aceton zum Benzophenon, *p*-Methoxybenzophenon und *p*-Dimethylaminobenzophenon zunimmt, so würden beide möglichen Einflüsse im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit in gleicher Richtung verändern.

Die Existenz der Biradikale ergibt nunmehr die weitere Möglichkeit, dass für die Geschwindigkeit der Addition der Sättigungsgrad der ungesättigten Atome dieser Biradikale entscheidend ist. Je geringer ihre Neigung zur gegenseitigen Absättigung $\underset{|}{E} - \underset{|}{E'} \rightarrow E = E'$ ist, also je mehr Moleküle sich in ihrer Biradikalform befinden, um so geringer sollte alsdann auch ihre Neigung zur Addition anderer ungesättigter Atome (z. B. Bromatome, Wasserstoffatome) $\underset{|}{E} - \underset{|}{E'} + X_2 \rightarrow \underset{X}{\underset{|}{E}} - \underset{X}{\underset{|}{E'}}$ sein. In diesem Falle würden die Addenden nur mit den stets im Gleichgewicht vorhandenen, sich schneller nachbildenden Biradikalmolekülen in Reaktion treten.

Die Geschwindigkeit zahlreicher bekannter Reaktionen, wie der Polymerisation, Autoxydation, Diazomethanaddition, Bisulfitaddition, Kondensation mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, verschiedener anderer Carbonylreaktionen, Bromaddition, Hydrierung nimmt im allgemeinen in folgender Reihe der Substituenten der Doppelbindungsgruppen $H > CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9\text{-}n > C_4H_9\text{-}i > C(CH_3)_3$, $C_nH_{2n+1} > C_6H_5 > C_6H_4 \cdot C_6H_5 > \alpha\text{-}C_{10}H_7 > C(C_6H_5)_3$ und $C_6H_5 > C_6H_4 \cdot OR$ (*p*) $> C_6H_4 \cdot OR$ (*o*) $> C_6H_4 \cdot NR_2$ (*p*) ab (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Reaktion	an	Abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit →
Autoxydation[1]	$Ar \cdot CH : O$	$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4 \cdot OR\,(p),\ C_6H_4 \cdot OR\,(o),\ C_6H_4 \cdot NR_2\,(p)$.
Autoxydation[2]	$\begin{matrix} HC : CH \\ \cdot \\ HC : CH \end{matrix} \rangle C : CR_2$	$R = CH_3,\ C_6H_5$.
Diphenyldiazomethanaddition[3]	$Ar \cdot N : O$	$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4 \cdot NR_2\,(p)$.
Diphenyldiazomethanaddition[4]	$Ar_2C : S$	$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4 \cdot OR\,(p),\ C_6H_4 \cdot NR_2\,(p)$.
Bisulfitaddition, Kondensation mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin[5]	$Ar_2C : O$	$Ar = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9-n,\ C_4H_9-i,\ C(CH_3)_3,\ C_6H_5,\ \alpha-C_{10}H_7;\ C_6H_5,\ C_6H_4 \cdot OR\,(p),\ C_6H_4 \cdot OR\,(o)$.
Verschiedene Carbonylreaktionen[6]	$Ar \cdot CO \cdot CO \cdot Ar$	$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4 \cdot OR\,(p),\ C_6H_4 \cdot OR\,(o)$.
Bromaddition[7]	$R_2C : CR_2$	$R = C_nH_{2n+1},\ C_6H_5$.
Hydrierung[8]	$R_2C : CR_2$	$R = H,\ C_nH_{2n+1},\ C_6H_5$.

Erwähnt sei auch, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit der Ketene in der Reihe Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Diphenylketen abnimmt[9]), und dass Nitrosobenzol im festen Zustand farblos, also dimer, *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin dagegen bereits grün, also mindestens teilweise monomer ist. In besonders eindrucksvoller Weise hat schliesslich neuerdings A. Schönberg[10]) an einem grösseren Material auf die Analogie zwischen der Assoziationsfähigkeit der Triarylmethyle und der Polymerisationsfähigkeit der Thioketone bei wechselnder Substitution hingewiesen.

Bei allen obigen Additionsreaktionen nimmt also die Reaktionsgeschwindigkeit stets in derselben Reihenfolge der Substituenten ab, in der auch die Assoziationsfähigkeit der Monoradikale und zufolge der

[1]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3530, 3535. 1913. [2]) J. Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 672. 1900. C. Engler und W. Frankenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2933. 1901. [3]) H. Staudinger und K. Miescher, Helv. chim. Acta **2**, 554. 1919. [4]) H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. chim. Acta **3**, 833. 1920. [5]) P. Petrenko-Kritschenko, Lieb. Ann. **341**, 166. 1905. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1452. 1906. E. Beckmann, O. Liesche und E. Correns, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 341. 1923. [6]) A. Schönberg und O. Kraemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1174. 1922. [7]) H. Bauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3317. 1904. H. Bauer und H. Moser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 918. 1907. [8]) S. V. Lebedew, G. G. Kobliansky und A. O. Yakubchik, J. chem. Soc. London **127**, 417. 1925. [9]) H. Staudinger, Die Ketene, S. 102, Stuttgart 1912. [10]) A. Schönberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 195. 1929. A. Schönberg und O. Schütz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2322. 1929.

zunehmenden Persistenz der *R*-Banden auch die der Biradikale abnimmt. Die Geschwindigkeit der Addition kann danach nicht von der Neigung der Doppelbindungen zur Aufspaltung abhängen. Vielmehr dürfte die Anlagerung direkt an den ungesättigten Atomen der bereits als Biradikale vorliegenden Moleküle erfolgen, deren Sättigungsgrad für die Additionsgeschwindigkeit entscheidend ist.

Dass nur die Biradikalmoleküle in Reaktion treten, steht in guter Übereinstimmung mit dem Verhalten der Triarylmethyle. Nach den Untersuchungen von K. Ziegler, L. Ewald und Ph. Orth[1]) reagiert Jod nur mit Triphenylmethyl, nicht aber mit Hexaphenyläthan. Sauerstoff greift zwar bereits in geringem Masse auch das undissoziierte Hexaphenyläthan an, doch ist letzteres, wie kürzlich K. Ziegler und Ph. Orth[2]) zeigen konnten, nicht auf die Wirkung des Sauerstoffmoleküls, sondern auf die eines intermediär entstehenden sehr reaktionsfähigen Peroxydradikals (II) zurückzuführen. Und nach J. B. Conant und M. W. Evans[3]) wird nur Butylxanthylmethyl (III), nicht aber mehr Dibutyldixanthyläthan, dessen Äthanbindung wesentlich fester ist als die des Hexaphenyläthans, durch Sauerstoff angegriffen. Im Gegensatz zu diesen Befunden greift allerdings nach K. Ziegler und Ph. Orth Brom auch Hexaphenyläthan an. Diese im Vergleich zu der zweiten Bindung der gesättigten Äthylendoppelbindung sehr geringe Widerstandsfähigkeit der $C-C$-Bindung des undissoziierten Hexaphenyläthans gegenüber Brom ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass Hexaphenyläthan im Gegensatz zum Äthylen in zwei Moleküle zerfällt, und bedarf noch der Aufklärung.

(II) $Ar_3C-O-O-$ (III) O[xanthene ring] $C-C(CH_3)_3$.

Erfolgt entsprechend obigen Ausführungen die Anlagerung direkt an die ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle, so erübrigt sich für oben aufgeführte Reaktionen auch die Annahme, dass der Anlagerung an eine Doppelbindung die Bildung einer Molekülverbindung vorausgeht, die die Aufspaltung der Doppelbindung einleiten sollte.

[1]) K. Ziegler, L. Ewald und Ph. Orth, Lieb. Ann. **479**, 277. 1930.

[2]) K. Ziegler und Ph. Orth, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 628. 1932.

[3]) J. B. Conant und M. W. Evans, J. Am. chem. Soc. **51**, 1925. 1929.

Als Stütze dieser Annahme ist wiederholt[1]) die Existenz solcher Molekülverbindungen, insbesondere von Bromadditionsverbindungen, angesehen worden. Abgesehen davon, dass die meisten dieser Bromadditionsprodukte wirkliche Salze, keineswegs Molekülverbindungen sind, z. B. die Verbindungen aus Brom und Diaryläthylene[2]), Triarylamine[3]), Dixanthylen[4]) gemäss den Formeln (IV), (V) und (VI), wäre aber auch aus der Existenz derartiger Molekülverbindungen allein noch nicht ihre Bedeutung für den Additionschemismus zu folgern[5]). Hinzu kommt, dass es sich stets um Verbindungen handelt, die gar nicht zu wirklichen Additionsverbindungen führen.

(IV) $[Ar_2C \cdot CH_2Br]^{\cdot}Br'_n$ (V) $[Ar_3N]^{\cdot}Br'_n$ (VI) Br'_3 $\left[O\langle\ \rangle C \cdot C\langle\ \rangle O\right]^{\cdot\cdot}$ Br'_3.

Die Annahme, dass die Addition an die bereits vorhandene Biradikalform einer Doppelbindung erfolgt, erklärt auch die im Widerspruch zu den Modellbetrachtungen stehende

Addition in Transstellung einer Doppelbindung.

Allerdings ist die Annahme[6]), dass die trans-Anlagerung durch Aufhebung der einen Bindung, Besetzung der dadurch frei werdenden Valenz an nur einem Kohlenstoffatom und nachherige Drehung um die $C-C$-Achse zu deuten sei, nicht aufrecht zu erhalten, worauf bereits J. Meisenheimer[7]) hingewiesen hat; denn nach O. Dimroth[8]) nimmt Chinon, bei dem eine solche Drehung ausgeschlossen ist, Chlor in trans-Stellung auf. J. Meisenheimer folgert hieraus mit Recht, dass die Anlagerung von vornherein in trans-Stellung erfolgen muss. Die von ihm gegebene Erklärung, die sich auf die Vorstellung der

[1]) Siehe hierzu u. a. A. Michael, J. pr. Ch. (2) **68**, 512. 1903. F. Straus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2873. 1909. A. E. Tschitschibabin, J. pr. Ch. (2) **86**, 403. 1912. S. Reich, J. pr. Ch. (2) **90**, 177. 1914. G. Reddelien, J. pr. Ch. (2) **91**, 213. 1915. D. Verhoogen, Bl. Soc. chim. Belgique **34**, 434. 1925. J. Meisenheimer, Lieb. Ann. **456**, 139. 1927. E. Bergmann und A. v. Christiani, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2560. 1930. [2]) P. Pfeiffer und R. Wizinger, Lieb. Ann. **461**, 132. 1928. P. Pfeiffer und P. Schneider, J. pr. Ch. (2) **129**, 129. 1931. [3]) H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4260. 1907. H. Wieland und E. Wecker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 699. 1910. E. Weitz und H. W. Schwechten, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2307. 1926. **60**, 545, 1203. 1927. [4]) A. Hantzsch und O. Denstorff, Lieb. Ann. **349**, 1. 1906. F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1903. 1924. [5]) Siehe hierzu die eingehenden Ausführungen von W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 224, Leipzig 1931. [6]) K. v. Auwers und H. Wissebach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 721. 1923. S. Reich, loc. cit. [7]) J. Meisenheimer, Lieb. Ann. **456**, 139. 1927. [8]) O. Dimroth, H. Eber und K. Wehr, Lieb. Ann. **446**, 132. 1926.

Partialvalenzentheorie stützt, dürfte aber auf Grund obiger Ausführungen über den Verlauf der Addition an ungesättigte Bindungen zu modifizieren sein.

Die Verbindung der Form (A) steht danach in einem Gleichgewicht mit einer Biradikalform (B). In letzterer sind zwei freie Valenzen vorhanden, die mit einzelnen Valenzelektronen (durch Punkte gekennzeichnet) identisch sind. Diese besitzen nicht die Starrheit normaler Bindungen. Tritt daher der Addend in Transstellung heran, so wird das Elektron um das zugehörige C-Atom schwingen und unter Verschiebung der Bindungen Ca und Cb trans-Anlagerung erfolgen. Die Annahme einer primären Drehung um die $C—C$-Achse ist überflüssig. Die gleiche Überlegung gilt auch für die Addition an die Acetylenbindung.

(A) a, b > C = C < a, b ⇄ (B) a, b > C— · | C— · < a, b

Im übrigen dürfte es keinerlei Schwierigkeiten machen, auch die Waldensche Umkehrung bei der Substitution optisch-aktiver Verbindungen auf die intermediäre Bildung freier Radikale oder in diesem Falle auch Ionen zurückzuführen; denn wie man auch den Substitutionsvorgang annehmen will, so muss doch bei dem Umtausch zweier Atome bzw. Gruppen in irgendeinem Augenblick die Bildung solcher Radikale oder Ionen angenommen werden. Ein direkter Nachweis derselben wird hier allerdings kaum möglich sein, da infolge des Ausbleibens vollkommener Racemisierung die Existenzdauer solcher Radikale sehr gering sein muss. Immerhin dürfte die bei der Substitution optisch-aktiver Verbindungen oft beobachtete teilweise Racemisierung für eine solche Auffassung sprechen. Will man die Erscheinung der Waldenschen Umkehrung und die trans-Anlagerung an mehrfache Bindungen auf dieselbe Ursache zurückführen, so muss diese Annahme gemacht werden[1]).

Verschieden von den bisher behandelten Anlagerungsreaktionen verhalten sich aber einige andere Reaktionen, vor allem die durch die wichtigen und umfassenden Untersuchungen von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern weitgehend aufgeklärte

Addition der Ketene an Doppelbindungsgruppen.

Danach lagert sich das aromatisch substituierte Diphenylketen $(C_6H_5)_2C:C:O$ stets leichter als aliphatische Ketene[2]) an Doppel-

[1]) Unabhängig von der Frage nach dem Chemismus der trans-Anlagerung und Waldenschen Umlagerung ist die nach der Richtung der eintretenden Reaktion. [2]) H. Staudinger, Die Ketene, S. 98, Stuttgart 1912. Originalliteratur siehe dieses Sammelreferat.

bindungsgruppen an. Die Fähigkeit der Doppelbindungsgruppen zur Addition der Ketene nimmt überhaupt ganz allgemein im direkten Gegensatz zu den oben behandelten Reaktionen in der Reihe der Substituenten (Ar) Alkyl, Phenyl, $C_6H_4 \cdot OR(p)$, $C_6H_4 \cdot OR(o)$, $C_6H_4 \cdot NR_2(p)$ zu, z. B. bei den Ketonen[1]) $Ar_2C:O$, Diketonen[2]) $(Ar \cdot C:O)_2$, Nitrosoverbindungen[3]) $Ar \cdot N:O$, Anilen[4]) $Ar_2C:N \cdot C_6H_5$.

Diese Tatsache kann darauf zurückgeführt werden, dass für die Geschwindigkeit der Anlagerung der Ketene an Doppelbindungsgruppen nicht der Sättigungsgrad[5]) der ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle, sondern der polare Charakter der sich addierenden Verbindungen, d. h. ihre Fähigkeit zur primären Bildung einer Molekülverbindung entscheidend ist[6]).

H. Staudinger[7]) selbst hat bereits mehrmals darauf hingewiesen, dass der Neigung einer Verbindung zur Ketenaddition nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer[8]) auch die Bildung von $SnCl_4$-Additionsprodukten parallel geht, also typischer Molekülverbindungen, für deren Bildung der polare Charakter einer Verbindung ausschlaggebend ist. Weiterhin nimmt auch die Grösse des Solvatochromieeffekts, die im wesentlichen gleichfalls von dem Polaritätsgrad einer Verbindung abhängt, nach eigenen Messungen[9]) vom Benzophenon über p-Methoxybenzophenon zum p-Dimethylaminobenzophenon, vom Azobenzol zum p-Dimethylaminoazobenzol, vom Nitrosobenzol zum p-Nitroso-N-dimethylanilin u. a. ebenso zu, wie die Neigung dieser Verbindungen zur Anlagerung von Ketenen und zur Bildung von Molekülverbindungen.

Dementsprechend dürfte bei den Ketenadditionen primär eine Molekülverbindung (VII) entstehen, die sich alsdann in die echte Additionsverbindung (VIII) umlagert. Dass derartige Verbindungen bisher nicht beobachtet sind, ist verständlich, denn da die Bildung einer Molekülverbindung als der die Reaktionsgeschwindigkeit be-

[1]) Die Ketene, S. 106. [2]) Die Ketene, S. 112. [3]) H. Staudinger und S. Jelagin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 365. 1911. [4]) Die Ketene, S. 70. [5]) Siehe hierzu H. Staudinger, Die Ketene, S. 97. [6]) Diese Gesetzmässigkeiten können nicht in dem Sinne gedeutet werden, dass die Geschwindigkeit der Ketenreaktionen nur von der Geschwindigkeit der Nachbildung von Biradikalmolekülen abhängt, da in diesem Falle die Additionsgeschwindigkeiten wesentlich grösser sein müssten. [7]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4252. 1909. **46**, 3530. 1913. H. Staudinger und N. Kon, Lieb. Ann. **384**, 62. 1911. [8]) P. Pfeiffer, Lieb. Ann. **383**, 92. 1911. [9]) Siehe hierzu auch A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3170. 1930.

stimmende Vorgang am langsamsten verläuft, so wird der Übergang in die echte Additionsverbindung spontan erfolgen.

$$R_2C=C=O \;+\; E=E' \longrightarrow$$

$$(VII) \longrightarrow (R_2C=C=O,\ E=E') \longrightarrow (VIII)\ \begin{matrix} R_2C-C=O \\ | \quad\quad \\ E-E' \end{matrix}$$

$$(E \text{ bzw. } E'=R_2C,\ RN,\ O,\ S)$$

Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, dass stets dann, wenn der polare Charakter der Addenden keine Rolle spielen kann, auch bei der Ketenaddition normale, d. h. die gleichen Gesetzmässigkeiten vorliegen wie bei den in dieser Arbeit zuerst behandelten Reaktionen. So polymerisiert sich Diphenylketen schwerer als aliphatische Ketene[1]), da hierbei der elektrochemische Charakter wie bei der Assoziation der Triarylmethyle ohne Bedeutung ist[2]). Vor allem aber: Da im Gegensatz zu der Addition für den Zerfall der gebildeten Vierringadditionsprodukte der polare Charakter der Addenden unwesentlich sein muss, vielmehr nur der Sättigungsgrad von Bedeutung sein kann, so zerfallen diese um so leichter, je grösser die sättigende Wirkung („Affinitätsbeanspruchung") der Substituenten ist, d. h. in der Reihe der Substituenten (R) C_nH_{2n+1}, C_6H_5, $C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(p)$. Hierdurch findet die von H. Staudinger beobachtete merkwürdige Erscheinung, dass die gebildeten Vierringverbindungen um so leichter zerfallen, je leichter sie sich gebildet haben, ihre Erklärung[3]).

So bilden sich und zerfallen aber auch nach den Untersuchungen von H. Staudinger[4]) die Vierringadditionsprodukte aus Ketenen und

---

[1]) Die Ketene, S. 102. [2]) Man könnte hier auch anführen, dass die Reaktionsfähigkeit der Ketene vom Dimethyl- zum Diäthyl- und Dipropylketen abnimmt (H. Staudinger und J. Meier, Lieb. Ann. **401**, 292. 1913. H. Staudinger, H. Schneider, O. Schotz und P. M. Strong, Helv. chim. Acta **6**, 291. 1923). Doch wird auch diese Erscheinung wahrscheinlich auf der in der genannten Reihenfolge abnehmenden Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen beruhen, wie z. B. auch die Grösse des Solvatochromieeffektes der R-Banden der aliphatischen Ketone nach den Untersuchungen von K. L. Wolf (Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929) mit der Länge der aliphatischen Substituenten abnimmt. [3]) Hiernach kann prinzipiell eine Addition von anderen Faktoren abhängen, als der Zerfall der gebildeten Verbindung. Deshalb sind für die Frage nach dem Additionschemismus im allgemeinen nur Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten, nicht von Reaktionsgleichgewichten vollkommen einwandfrei. [4]) H. Staudinger, Die Ketene, S. 73, 89, 91. Entsprechend nimmt nach H. Staudinger (Helv. chim. Acta **3**, 862. 1920) auch die Beständigkeit der Vierringe aus Diphenylketen und Thiobenzophenon, *pp'*-Dimethoxy- und *pp'*-Tetramethyldiaminothiobenzophenon in der

p-Dimethylaminobenzylidenanil bzw. *p*-Dimethylaminoazobenzol bzw. *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin wesentlich leichter als die Verbindungen aus Ketenen und Benzylidenanil bzw. Azobenzol bzw. Nitrosobenzol. Und die Additionsverbindungen mit Diphenylketen entstehen und zerfallen leichter als die mit Dimethylketen[1]).

Ähnlich der Ketenaddition nimmt auch die Fähigkeit des Oxalylchlorids[2]), und zweifellos auch des Phosphorpentachlorids, zur Chlorierung der Ketone $R_2C:O$ in der Reihe der Substituenten (R) C_nH_{2n+1}, C_6H_5, $C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(p)$ zu. Auch hier werden primär die Ketone mit Oxalylchlorid bzw. Phosphorpentachlorid ebenso Molekülverbindungen bilden wie z. B. mit Zinnchlorid und Antimonpentachlorid[3]). Doch werden sie im Gegensatz zu den letzteren unter Abstossung eines Chloratoms an das C-Atom der Carbonylgruppe spontan in die echte Additionsverbindung (IX) übergehen, die ihrerseits in das Dichlorid und $POCl_3$ bzw. CO und CO_2 zerfällt. Die Fähigkeit des Oxalylchlorids zur Bildung von Molekülverbindungen haben neuerdings R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg[4]) an den Polyenen nachgewiesen.

$$\text{(IX)} \quad \begin{matrix} R_2C - O \\ | \quad\quad | \\ Cl \quad PCl_4 \end{matrix} \qquad \text{bzw.} \qquad \begin{matrix} R_2C - O \\ | \quad\quad | \\ Cl \quad CO \cdot CO \cdot Cl. \end{matrix}$$

Vollkommen verschieden von allen bisher behandelten Additionsreaktionen sind solche, die zu heteropolaren Verbindungen führen, z. B. die Addition von Alkalimetall an Stilben oder die von Brom an Tetrakis-(dimethylaminophenyl)-äthylen[5]); denn hierbei handelt es sich nicht um Anlagerungen von ungesättigten Atomen bzw. Gruppen unter Bildung homöopolarer Bindungen, sondern nur um Aufnahme oder Abgabe von Elektronen. Auch sind z. B. in

genannten Reihenfolge der Thioketone ab. Im Gegensatz zu dem sonstigen Einfluss positiver Gruppen auf die Geschwindigkeit der Ketenaddition sollen dagegen *pp'*-Tetramethyldiamino- und *pp'*-Dimethoxythiobenzophenon wesentlich schwerer Diphenylketen addieren, als das unsubstituierte Thiobenzophenon. Sollte dieser auf einem qualitativen Vergleich beruhende Befund zu Recht bestehen, so würde dies darauf hindeuten, dass bei den Thioketonen der Einfluss des Sättigungsgrades gegenüber dem der Polarität überwiegt.

[1]) Die Ketene, S. 75, 79. H. Staudinger, Helv. chim. Acta **5**, 104. 1922. **7**, 19. 1924. [2]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3966. 1909. [3]) Diese Auffassung ist bereits von F. Straus (Lieb. Ann. **393**, 235. 1912) geäussert worden. [4]) R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Helv. chim. Acta **13**, 9. 1930. [5]) Siehe hierzu auch A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3160, Anm. 24. 1930.

den genannten Beispielen (zumindest in den meisten Molekülen) keineswegs die C-Atome der Äthylenbindung Träger der positiven oder negativen Ladung, sondern auf Grund ihrer Farbigkeit gemäss Formel (X) und (XI) C-Atome der Benzolreste bzw. die N-Atome der Aminogruppen; denn die Farbigkeit der organischen Ionen ist, wie ich kürzlich[1]) zeigen konnte, stets auf vorhandene **konjugierte** Systeme

$$\text{(X)}\qquad \left[\overset{H}{-}\!\left\langle C_6H_4 \right\rangle\!:CH\cdot CH:\!\left\langle C_6H_4 \right\rangle\!\overset{H}{-}\right]Me_2^{++}$$

$$\text{(XI)}\qquad \left[\begin{matrix} R_2N^+:C_6H_4 \diagdown \\ R_2N\cdot C_6H_4 \diagup \end{matrix} C-C \begin{matrix} \diagup C_6H_4:N^+R_2 \\ \diagdown C_6H_4\cdot NR_2 \end{matrix}\right] Br_2^{--}$$

zurückzuführen, und in einem Kation gibt stets das **positivste** Atom eines solchen Systems das Elektron ab. Nicht der Sättigungsgrad der Äthylenkohlenstoffatome, sondern die Neigung der addierenden Systeme zur Aufnahme oder Abgabe von Elektronen bestimmt die Fähigkeit zur „Addition". Deshalb addieren nach W. Schlenk und E. Bergmann[2]) auch Verbindungen mit phenylierten Doppelbindungsgruppen leichter Alkalimetalle (richtiger Elektronen), als Verbindungen mit zwar weniger gesättigten, aber schwächer negativen aliphatisch substituierten Doppelbindungsgruppen, und Tetrakis-(dimethylaminophenyl)-äthylen[3]) ist im Gegensatz zum ungesättigteren, aber schwächer positiven Tetraphenyläthylen zur Bromaddition (bzw. Elektronenabgabe) befähigt[4]).

An dieser Stelle seien kurz behandelt die

Beziehungen zwischen Lichtabsorption und ungesättigtem Charakter der Chromophore. Die Radikalstruktur der R-Chromophore, deren Sättigungsgrad durch den Grad der Polymerisationsfähigkeit und Ad-

[1]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 462. 1931. [2]) W. Schlenk und E. Bergmann, Lieb. Ann. **463**, 1. 1928. **479**, 42. 1930. [3]) R. Wizinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1377. 1927. W. Madelung und M. Oberwegner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2469. 1927. [4]) Ob allerdings die farbigen festen Alkaliadditionsprodukte neben den farbigen echten Salzen mit ionogen gebundenem Alkalimetall auch farblose Pseudosalze mit homöopolar gebundenem Alkalimetall im Gleichgewicht enthalten, wofür vieles spricht, kann hier offen gelassen werden, da es hier von untergeordneter Bedeutung ist. — Eine Zwischenstellung nimmt die Anlagerung von Säuremolekülen an homöopolare Verbindungen unter Bildung echter Salze (sogenannte Halochromiesalze) $E = E' + HX \rightarrow [E-E'H]^+X^-$ ein; denn für die Additionsfähigkeit ist hier einerseits der Sättigungsgrad des das Wasserstoffatom addierenden Atoms (E'), andererseits der positive Charakter des nach der Wasserstoffanlagerung gebildeten Systems ($E-E'H$) entscheidend.

ditionsfähigkeit bestimmt wird, ermöglicht die Nachprüfung solcher Beziehungen; denn es kann die Wirkung von verschiedenen Substituenten auf die Lichtabsorption und auf den Sättigungsgrad der radikalartigen *R*-Chromophore miteinander verglichen werden. Kürzlich[1]) ist bereits gezeigt worden, dass im Gegensatz zu der verbreiteten Annahme zwischen Lichtabsorption und ungesättigtem Charakter kein Parallelismus besteht.

Vielmehr werden die *R*-Banden bei Substitution der *R*-Chromophore durch Kohlenwasserstoffreste im allgemeinen nach Rot verschoben, je gesättigter die ungesättigten Atome der *R*-Chromophore sind, d. h. ungefähr in der Reihe der Substituenten Alkyl, Phenyl, Biphenyl, α-Naphthyl, Triphenylmethyl. Und in gleicher Reihenfolge der Substituenten nimmt auch die Persistenz (Intensität) der *R*-Banden zu. Die positiven (sogenannten auxochromen) Gruppen wirken wiederum bei direkter Substitution gleichfalls stark sättigend auf die Radikalatome der *R*-Chromophore, gleichzeitig aber stark hypsochrom, während sie in Bindung an aromatische Substituenten Sättigung ohne wesentliche Absorptionsveränderung hervorrufen. Stets bewirken positive Gruppen neben der Sättigung eine Zunahme der Bandenintensität.

Im scheinbaren Gegensatz zu diesen Feststellungen steht aber das Verhalten der Ketene. Ausgehend von der Annahme, dass für die Ketenaddition der Sättigungsgrad der Doppelbindungen entscheidend sei, kam H. Staudinger[2]) zu dem Ergebnis, dass zwischen Lichtabsorption und ungesättigtem Charakter ein weitgehender Parallelismus bestehe; denn arylsubstituierte, stärker absorbierende Doppelbindungen addieren leichter Ketene als alkylsubstituierte, wie auch das orangefarbene Diphenylketen leichter reagiert, als die gelben aliphatischen Ketene. Auch erhöht Einführung positiver Gruppen die Fähigkeit der Doppelbindungen zur Addition der Ketene ebenso, wie gemäss den früheren, aber irrtümlichen Anschauungen auch die Absorption sich verstärken sollte.

Nach den Ausführungen dieser Arbeit ist aber die Ketenaddition kein Mass für den Sättigungsgrad der Doppelbindungen. Auch wirken positive Gruppen in Bindung an aromatische Substituenten nicht bathochrom, sondern stets schwach hypsochrom auf die *R*-Banden der Doppelbindungsgruppen (*R*-Chromophore). Danach steht das Verhalten der Ketene nicht im Gegensatz zu den früher[3]) aufgestellten Gesetzmässigkeiten

[1]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3164. 1930. [2]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4253. 1909. H. Staudinger und N. Kon, Lieb. Ann. 384, 45. 1911. Die Ketene, S. 98. [3]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3164. 1930.

über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und ungesättigtem Charakter. Ebenso entfallen auch die bekannten von H. STAUDINGER[1]) unter der Annahme, dass für die Addition der Ketene der Sättigungsgrad der Doppelbindungsgruppen entscheidend ist, gezogenen Folgerungen über den Chemismus der Autoxydation der Benzaldehyde und der Benzoinkondensation.

Nunmehr sei die Auffassung, dass die im ersten Teil dieser Arbeit aufgeführten Additionsreaktionen unter direkter Anlagerung an die Biradikale verlaufen, vom

energetischen und reaktionskinetischen Standpunkt

untersucht. Veranlassung hierzu hat mir eine Diskussion mit Herrn Prof. Dr. M. BODENSTEIN, Berlin, Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL, Greifswald, und Herrn Privatdozent Dr. K. WOHL, Berlin, gegeben, denen ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Die energetischen Verhältnisse werden an anderer Stelle näher diskutiert werden. Hier sei nur kurz vorausgenommen, dass aus der Intensität und Breite der R-Banden die Anzahl der Moleküle berechnet werden kann, die sich in dem die R-Bandenabsorption hervorrufenden, von mir als Biradikalzustand erkannten Anregungszustand befinden. Danach schwankt bei gewöhnlicher Temperatur bei den verschiedenen Verbindungen der Gehalt an Biradikalmolekülen zwischen den extremen Werten von rund 10^{-2} und 10^{-7}. Hieraus errechnet sich mit Hilfe des Exponentialsatzes $C = e^{-\frac{q}{RT}}$, dass die Biradikale bei den verschiedenen Verbindungen um rund 2·5 bis 9·0 kcal energiereicher sind, als die zugehörigen gesättigten, der Strukturformel entsprechenden Moleküle. Die Aufspaltungsenergie der zweiten Bindung der Doppelbindungen beträgt also nicht, wie bisher aus Verbrennungswärmen gefolgert wurde, 54000 cal für die $C{=}C$-Bindung, 96000 cal für die $C{=}O$-Bindung u. a.[2]), sondern ist wesentlich geringer.

Ist dieses Ergebnis auch überraschend, so steht es doch in bester Übereinstimmung mit den Befunden von ST. GOLDSCHMIDT[3]) und K. ZIEGLER[4]), dass die Dissoziationsenergien der $N{-}N$-Bindung bzw.

[1]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3530, 3535. 1913. [2]) H. G. GRIMM, Handb. d. Physik **24**, 536. 1929. [3]) ST. GOLDSCHMIDT und JOS. BADER, Lieb. Ann. **473**, 137. 1929. [4]) K. ZIEGLER und L. EWALD, Lieb. Ann. **473**, 163. 1929.

$C-C$-Bindung bei denjenigen Tetrazanen und Hexaaryläthanen, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Zerfall in Radikale neigen, nicht etwa 70 kcal betragen, sondern bis 6 kcal und sicher noch weniger heruntergehen. Vor allem aber: Hierdurch findet die grosse, oft den Radikalen ähnliche Reaktionsfähigkeit der Verbindungen mit mehrfachen Bindungen ihre Erklärung. Würde die zur Aufspaltung der zweiten Bindung der Doppelbindungen erforderliche Energie, wie allgemein angenommen wird, 54 kcal im Falle der $C=C$-Bindung, 96 kcal im Falle der $C=O$-Bindung u. a., oder auch nur annähernd ähnlich grosse Werte betragen, so wäre die grosse Reaktionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen vollkommen unverständlich; denn sie müsste alsdann ebenso gering sein, wie die von Verbindungen mit einfachen Bindungen.

In reaktionskinetischer Hinsicht führt unsere Auffassung zu einer für ihre Beurteilung wichtigen Folgerung. Da, wie oben ausgeführt, die Geschwindigkeit der Addition an eine bestimmte Doppelbindungsgruppe um so grösser ist, je geringer bei wechselnder Substitution die Menge der im Gleichgewicht vorhandenen Biradikalmoleküle ist, so darf nicht jeder Zusammenstoss eines Biradikalmoleküls mit dem Fremdmolekül zur Reaktion führen; denn in diesem Falle müsste die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Anzahl der reagierenden Biradikalmoleküle abhängig sein. Vielmehr muss die Zahl der erfolgreichen Zusammenstösse um so geringer sein, je mehr Biradikale vorhanden sind. Und zwar muss die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Zahl der erfolgreichen Zusammenstösse abhängen.

Im folgenden möge daher ausgeführt werden, dass auf Grund der heutigen Anschauungen und Erfahrungen der Reaktionskinetik diese Folgerung möglich ist, also die Voraussetzung für die „Biradikaltheorie" der Addition vorhanden ist. Prinzipiell könnte die geringe Stossausbeute durch einen wesentlich unter Eins liegenden „sterischen Faktor" (eine kleine „Aktionskonstante"), durch die Notwendigkeit einer Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen Biradikal und herantretendem Molekül oder durch beides gleichzeitig bedingt sein.

Dass der „sterische Faktor" bei Reaktionen von Radikalen wesentlich unter Eins liegt und stark variiert, erscheint auf Grund der bisherigen Erfahrungen über Radikalreaktionen unwahrscheinlich, ist aber dennoch nicht unmöglich; denn die bisherigen Erfahrungen sind an Reaktionen einatomiger Radikale wie der Alkali-

metallatome und Halogenatome gemacht[1]). Ob die hierbei gewonnenen Ergebnisse auf kompliziertere mehratomige Radikale wie die organischen Biradikale ohne weiteres übertragbar sind, ist durchaus zweifelhaft.

Kürzlich haben H. v. HARTEL und M. POLANYI[1]) u. a. gezeigt, dass bei der Reaktion $Na + NC-CN \rightarrow NaCN + CN$ nur ungefähr jeder 15000. Stoss erfolgreich ist, obwohl die Reaktion praktisch temperaturunabhängig ist, also die Aktivierungsenergie nicht wesentlich von 0 verschieden sein kann. Anknüpfend an die Theorie von F. LONDON[2]), nach der eine Reaktion $Y + XZ \rightarrow YX + Z$ am leichtesten, d. h. mit der geringsten Aktivierungsenergie erfolgt, wenn das Atom Y und die Atome des Moleküls XZ in einer Geraden zusammentreffen, deuten dies v. HARTEL und POLANYI dahin, dass die Stickstoffatome des Cyans $NC-CN$ die C-Atome gegen das Zusammentreffen mit den Natriumatomen schützen. Besteht eine derartige verbreitete sterische Deutung des „sterischen Faktors" zu Recht, so ist es wahrscheinlich, dass auch die ungesättigten Atome der Biradikale durch ihre mehr oder minder grossen Liganden abgeschirmt werden, infolgedessen nur besonders günstige Stösse erfolgreich sind. Auf jeden Fall würde ein experimenteller Nachweis eines unter Eins liegenden „sterischen Faktors" bei Additionen an Doppelbindungen nicht gegen die Annahme sprechen, dass die Addition direkt an Biradikale erfolgt.

Die geringe Stossausbeute kann auch auf der Notwendigkeit einer Aktivierungsenergie für die Reaktion der Biradikale mit Molekülen beruhen. In diesem Falle müsste für die Addition an verschieden substituierte Doppelbindungsgruppen die die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidende Gesamtaktivierungsenergie, d. h. Aufspaltungsenergie des gesättigten Moleküls in die Biradikalform plus Aktivierungsenergie der Biradikalreaktion mit abnehmender Aufspaltungsenergie zunehmen.

Bis vor kurzer Zeit ist allgemein angenommen worden, dass Radikale, d. h. Atome bzw. Moleküle mit freien Valenzen, bei ihren Reaktionen mit Molekülen keiner Aktivierungsenergie bedürfen[3]). Nach einer neueren von F. LONDON (loc. cit.) quantenmechanisch begründeten, von H. EYRING und M. POLANYI[4]) erweiterten Theorie chemischer Reaktionen ist aber zu erwarten, dass auch bei Reaktionen zwischen Radikalen und Molekülen Aktivierungsenergien erforderlich sind, die allerdings wesentlich kleiner sind als die für die Reaktionen gesättigter Moleküle erforderlichen Aktivierungsenergien und nach

[1]) H. v. HARTEL u. M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1931. [2]) F. LONDON, Z. Elektrochem. **35**, 552. 1929. [3]) H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 3. 1928. [4]) H. EYRING und M. POLANYI, Naturw. **18**, 914. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 279. 1931.

Eyring und Polanyi bis 15000 cal betragen können. Zahlreiche experimentelle Untersuchungen bestätigen diese Auffassung.

Im folgenden seien die Aktivierungsenergien einiger exothermer Radikalreaktionen aufgeführt:

$Cl + H_2$	$\rightarrow HCl + H$	etwa	7000 cal* [1])
$O_{\text{anger.}} + H_2$	$\rightarrow OH + H$	„	5000 „ * [2])
$O + H_2$	$\rightarrow OH + H$	„	6000 bis 8000 cal[3])
$O + CH_4$	$\rightarrow OH + CH_3$	„	7000 cal* [4])
$O + O_3$	$\rightarrow 2O_2$	„	4000 bis 5000 cal* [5])
$H + H_2$ (para)	$\rightarrow H_2$ (norm.) $+ H$	„	7250 cal[6])
$Na + CH_3F$	$\rightarrow NaF + CH_3$	$>$	25000 „ [7])
$Na + CH_3Cl$	$\rightarrow NaCl + CH_3$	etwa	8800 „ [7])
$Na + CH_3Br$	$\rightarrow NaBr + CH_3$	„	3200 „ [7])

* Unter der Annahme, dass der „sterische Faktor" gleich Eins ist.

Aktivierungsenergien dieser Grössenordnung genügen aber bereits, um die Unterschiede der Aufspaltungsenergie einer verschieden substituierten Doppelbindungsgruppe auszugleichen und einen gegenüber der Aufspaltungsenergie umgekehrten Gang der Gesamtaktivierungsenergie zu bewirken; denn die Aufspaltungsenergien einer bestimmten Doppelbindung bei wechselnder Substitution schwankt im allgemeinen um nicht mehr als 2 bis 3 kcal.

Beispielsweise liegt bei Aceton bei gewöhnlicher Temperatur nur ungefähr jedes 1300. Molekül[8]) als Biradikal vor, entsprechend einer Aufspaltungsenergie von rund 4·1 kcal. Macht man die extreme Annahme, dass die Menge der Biradikale bei anderen Substituenten der Carbonylgruppe bei gewöhnlicher Temperatur 2% erreichen kann, entsprechend einer Aufspaltungsenergie von rund 2·2 kcal[9]), so wird die Aufspaltungsenergie der Carbonylgruppe bei verschiedenen

[1]) A. Trifonoff, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 195. 1929. H. v. Hartel und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1931. [2]) G. B. Kistiakowsky, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1930. G. B. Kistiakowsky und P. E. Millington, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 155. 1931. [3]) P. Harteck und U. Kopsch, Z. Elektrochem. **36**, 714. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 327. 1931. [4]) P. Harteck und U. Kopsch, Z. Elektrochem. **36**, 714. 1930. [5]) H.-J. Schumacher, J. Am. chem. Soc. **52**, 2377. 1930. [6]) A. Farkas, Z. Elektrochem. **36**, 782. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. K. H. Gelb und P. Harteck, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 849. 1931. [7]) H. v. Hartel und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1931. [8]) Zufolge einer Berechnung von V. Henri (Etudes de Photochimie. 1919), nach der auf etwa 1300 Moleküle ein absorbierendes Elektron kommt. [9]) Bei vielen Verbindungen mit stark sättigenden Substituenten an den Doppelbindungsgruppen wird die R-Bande durch die wesentlich intensiveren, gleichzeitig auftretenden K-Banden der konjugierten Systeme (K-Chromophore) überlagert, infolgedessen der Gehalt an Biradikalmolekülen nicht genau feststellbar ist. Die intensivste

Substituenten nur um maximal 1·9 kcal differieren. Zu ähnlichen Werten gelangt man auch für die meisten anderen Doppelbindungen; denn die Intensität der *R*-Banden der am wenigsten in Radikale aufgespaltenen Verbindungen wie Azomethan, Nitromethan, Keten und anderen ist ähnlich der des Acetons. Etwas höher könnten prinzipiell diese Unterschiede nur bei der $C=C$-Bindung (wahrscheinlich auch bei der $C\equiv C$-Bindung) sein, da sich aus der Intensität der *R*-Bande des Trimethyläthylens ein Gehalt von ungefähr 0·00006% Biradikalmoleküle abschätzen lässt, entsprechend einer Aufspaltungsenergie von 8·2 kcal[1]). Danach besteht hier prinzipiell die Möglichkeit, dass die Werte um etwa 6·0 kcal schwanken. Doch ist es zweifelhaft, ob der oben angenommene extreme Wert von 2·2 kcal für besonders stark aufgespaltene mehrfache Bindungen hier auch nur annähernd erreicht wird.

Auf Grund unserer heutigen Erfahrungen über Radikalreaktionen ist somit die Voraussetzung für die „Biradikaltheorie" der Addition an Doppelbindungsgruppen gegeben, auch wenn man die Möglichkeit eines wesentlich unter Eins liegenden „sterischen Faktors" vorläufig ausschaltet. Aus obigen Ausführungen ergibt sich weiterhin die experimentell prüfbare Folgerung, dass die Aktivierungsenergien für Additionen an mehrfache Bindungen in der Grössenordnung der Reaktionen von Radikalen mit Molekülen liegen müssen, vergrössert um einige tausend Calorien der Aufspaltungsenergie zu Biradikalen; eine Folgerung, die in Übereinstimmung mit der bei gewöhnlichen Temperaturen sehr grossen Reaktionsfähigkeit mehrfacher Bindungen steht.

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluss von Substituenten auf die Additionsgeschwindigkeit an mehrfache Bindungen mit dem Einfluss von Substituenten auf die Menge an Biradikalmolekülen verglichen, als welche Verbindungen mit mehrfachen Bindungen teilweise auftreten und welche deren *R*-Bandenabsorption hervorrufen.

Die Geschwindigkeit der Addition an Doppelbindungsgruppen nimmt bei zahlreichen Reaktionen, wie Polymerisation, Autoxydation, Diazomethanaddition, Bromaddition, Wasserstoffaddition und anderen ab, je mehr Biradikalmoleküle jeweils im Gleichgewicht vorhanden sind, also je gesättigter die ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle

aller bisher gemessenen *R*-Banden besitzt das *pp'*-Tetramethyldiaminothiobenzophenon in Chloroformlösung mit einem Extinktionskoeffizienten von 1500 im Maximum. Dies entspricht schätzungsweise einem Gehalt von 1·5% an Biradikalmolekülen. Die obige Annahme von 2% kann daher als extremer Wert angesehen werden.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 1.

sind. Die Addition verläuft hier unter direkter Anlagerung an die ungesättigten Atome der Biradikalmoleküle, deren Sättigungsgrad für die Additionsgeschwindigkeit entscheidend ist.

Die Möglichkeit dieser Auffassung wird vom energetischen und reaktionskinetischen Standpunkt diskutiert.

Die grosse Reaktionsfähigkeit mehrfacher Bindungen und die Addition in trans-Stellung einer mehrfachen Bindung werden erklärt.

Die Geschwindigkeit einiger anderer Reaktionen, vor allem der Ketenaddition, nimmt hingegen mit dem polaren Charakter der sich addierenden Verbindungen zu. In diesem Falle geht der Anlagerung die Bildung einer Molekülverbindung voraus, die als langsamster Vorgang für die Geschwindigkeit der Addition entscheidend ist[1]).

Verschieden von diesen Additionsreaktionen sind solche, die zu heteropolaren Verbindungen führen; denn hierbei handelt es sich nicht um Anlagerungen von ungesättigten Atomen bzw. Gruppen unter Bildung homöopolarer Bindungen, sondern nur um Aufnahme oder Abgabe von Elektronen, die von dem negativen bzw. positiven Charakter des Moleküls abhängig ist.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. F. Rosenblatt-Leipzig für die zahlreichen anregenden Diskussionen über diese und frühere Arbeiten meinen besonders herzlichen Dank aussprechen.

[1]) Ganz entsprechend wird auch die Addition an die Enden eines Systems benachbarter Doppelbindungen verlaufen unter direkter Anlagerung an die ungesättigten Atome ausgebildeter konjugierter Systeme (*K*-Chromophore), die letzten Endes gleichfalls als eine Art Biradikale aufgefasst werden können, oder auch unter primärer Bildung von Molekülverbindungen. Doch ist hierfür vorläufig kein direkter Beweis vorhanden.

Zur Silanbildung in der Wasserstoffentladung.

Von

Egon Hiedemann.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln.)

(Eingegangen am 12. 1. 33.)

Die Bildung von kondensierbarem Gas (Silan) bei Wasserstoffentladungen in Quarzgefässen zeigt im Gegensatz zu Glas keine Ermüdung. Hierdurch wird die Vermutung, dass diese Ermüdung bei Glasgefässen eine Folge der rekombinationsfördernden *Na*-Atome auf der Glasoberfläche sei, stark gestützt. Gesetzmässigkeiten des clean-up. Vervollständigung einer früheren Diskussion über die Existenz von dreiatomigem Wasserstoff.

Frühere Untersuchungen[1]) hatten gezeigt, dass bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff unter Umständen eine Silanbildung auftritt, welche eine der wichtigsten Ursachen für diejenigen Erscheinungen ist, aus denen man früher die Existenz eines neutralen, dreiatomigen Wasserstoffs folgern zu können glaubte. Bei den in Entladungsröhren aus Glas angestellten Untersuchungen hatte sich ergeben, dass diese Silanbildung gefördert und zum Teil erst ermöglicht wird durch eine Vorbehandlung der Glaswand mittels sehr starken Erhitzens (über 400°) und dass deutliche Ermüdungserscheinungen auftreten, die sich bei längeren und wiederholten Entladungen bis zum völligen Aussetzen der Silanbildung steigern können. Diese Ermüdung konnte in weitem Masse rückgängig gemacht werden: entweder durch starkes Erhitzen beim Auspumpen der Apparatur, also durch neues Vorbehandeln, oder — in geringerem Masse — durch langes Stehenlassen der Apparatur. Eine nähere Deutung der Silanbildung war nicht gegeben worden, da das Beobachtungsmaterial zwar diese Bildung selbst einwandfrei erwies, nicht aber zu einer Deutung des Bildungsmechanismus ausreichte[2]). Herr Prof. Bodenstein war so liebenswürdig, mich darauf hinzuweisen, dass die Siliciumwasserstoffbildung möglicherweise darauf beruhen könne, dass die in der Entladung produzierten *H*-Atome mit dem Silicium der Glaswand reagieren und Silane ergeben könnten. Diese

[1]) E. Hiedemann, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 210. 1931. Ann. Physik (5) 8, 456. 1931. [2]) Die von E. Manegold, Göttingen, und Mitarbeitern begonnenen Arbeiten über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen (Z. physikal. Ch. (A) **158**, 197. 1932) werden nach ihrem Abschluss vielleicht eine bessere Basis auch zur Deutung der Silanbildung geben. Bis dahin sei auf eine solche verzichtet.

Deutung macht auch die Vorbehandlung und die Ermüdung verständlich: Mit dem *Na* der Glaswand kann *H* nicht reagieren, so dass das *Na* an der Oberfläche adsorbiert bleibt und diese vergiftet, bis es in die Oberfläche einsinkt oder wegelektrolysiert wird. Nach dieser sehr einleuchtenden Erklärung dürften sich in Quarzgefässen keine Ermüdungserscheinungen zeigen. Es erschien daher angebracht, die Silanbildung nunmehr auch in Quarzgefässen und auf Ermüdungserscheinungen hin zu untersuchen.

Die benutzte Apparatur war die gleiche, wie die in früheren, oben zitierten Untersuchungen, so dass auf diese wegen aller Einzelheiten verwiesen werden kann. Statt des Glasentladungsgefässes wurde ein solches aus Quarz verwendet, welches mittels *Hg*-Schliffes an die Glasapparatur angesetzt worden war. Zwischen Schliff und Entladungsgefäss war eine mit flüssiger Luft gekühlte *Hg*-Falle angebracht. Es wurde wieder mit elektrodenloser Ringentladung gearbeitet. Zur Druckmessung diente ein empfindliches MacLeod-Manometer.

Vor jeder Messung wurde die Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt, wobei das Quarzgefäss längere Zeit mit der Flamme auf Rotglut erhitzt wurde. Erst dann wurde Wasserstoff eingelassen. Es wurden dabei die gleichen Vorsichtsmassregeln, wie früher, angewendet, um ein Eindringen von Verunreinigungen zu vermeiden. Es waren keine Fetthähne, sondern nur *Hg*-Verschlüsse an der Apparatur. Der Wasserstoff, welcher mittels eines in der Wasserstoffflamme glühenden *Pd*-Rohres eingeleitet wurde, musste erst mehrere mit flüssiger Luft gekühlte Fallen passieren und ähnliches mehr.

Ermüdung des gesamten Druckabfalls: In den ersten Messreihen wurde nur untersucht, ob die Druckabnahme bei elektrischer Entladung und bei Kühlung mittels flüssiger Luft Ermüdungserscheinungen zeigt. Jede Messreihe wurde in folgender Weise aufgenommen: Nach Vorbehandlung wurde Wasserstoff bis zum gewünschten Druck eingelassen (Grössenordnung: 0·05 mm *Hg*). Die Entladung wurde eingeschaltet und der Druck alle Minuten gemessen. Die Messung wurde ausgedehnt bis zum Aussetzen der leuchtenden Entladung bei einem Druck von etwa 0·003 mm *Hg*. Nach Abnahme der Kühlung wurde die Apparatur ausgepumpt und ohne Vorbehandlung frischer Wasserstoff eingelassen. Dann erfolgte die nächste Entladung und Druckmessung usw. Bei einigen Messreihen wurde auf das Auspumpen zwischen den Entladungen verzichtet und nur frischer Wasserstoff bis zum erwünschten Druck eingelassen. Da sich hierbei keine anderen Ergebnisse zeigten,

wurde das erste Verfahren später ausschliesslich benutzt. Die Vorbehandlung — Erhitzen auf Rotglut bei kräftigem und langandauerndem Pumpen — geschah also nur vor jeder Messreihe, wobei eine solche Messreihe selbst wieder aus mehreren Messreihen besteht, nämlich je einer für jede aufeinander folgende Entladung.

Es seien die Ergebnisse einer solchen Messreihe berichtet: Bei der ersten Entladung schneller Druckabfall von $26{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ mm bis zum Aussetzen der Entladung nach 6 Minuten bei $3 \cdot 10^{-3}$ mm. Bei der zweiten Entladung benötigte der gleiche Druckabfall die doppelte Zeit. Die dritte Entladung verursachte zunächst einen Druckanstieg um $4 \cdot 10^{-3}$ mm und war erst in 14 Minuten beendigt. Bei der vierten Entladung erst Druckanstieg um $12 \cdot 10^{-3}$ mm, Aussetzen der Entladung nach 14 Minuten. Fünfte Entladung: Zuerst Druckanstieg um $18 \cdot 10^{-3}$ mm, Enddruck erst nach 40 Minuten erreicht.

Es tritt also eine ganz eindeutige Ermüdung des Druckabfalls auf, die sich bei dem gewählten Druckbereich und den Dimensionen der Apparatur nicht in einer Änderung des Enddrucks, sondern in der Verlängerung der Zeit ausdrückt, welche bis zum Erreichen des Enddrucks benötigt wird. An dieser Stelle sei auf eine Beobachtung besonders aufmerksam gemacht: Wurde die Apparatur nach einigen Entladungen bei angesetzter Kühlung 15 Stunden stehen gelassen, so wurde ein merkbarer Druckanstieg beobachtet, der bei erneuter Entladung sofort zurückging[1]).

Um den Unterschied der Ermüdungserscheinung in Quarz gegenüber Glas besonders deutlich zu erhalten, wurde eine Messreihe in Glas unter sonst genau gleichen Bedingungen ausgeführt. Hier zeigte sich die Ermüdung nicht nur in der Verlängerung der Zeit bis zum Erreichen des Enddrucks, sondern auch der Enddruck selbst stieg mit jeder Entladung an.

---

[1]) Diese immer wieder beobachteten, ausserordentlich langsam erfolgenden Druckanstiege dürfen dem ganzen Verhalten nach wohl kaum als Zerfall durch die Entladung gebildeter instabiler Produkte aufgefasst werden. Man kann ja die Beobachtungen folgendermassen beschreiben: Unter dem Einfluss der Entladung wird von der Oberfläche des Glases mehr Gas aufgenommen, als es unter sonst gleichen Bedingungen zurückhalten kann. Die Vermutung liegt dann nahe, dass elektrolytische Vorgänge etwa im Sinne TAYLORS (Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 252. 1929) oder MANEGOLDS (loc. cit.), die einen anderen Gleichgewichtszustand verursachen, verantwortlich zu machen sind. Es ist allerdings auch möglich, dass die Gasabgabe durch sehr langsam erfolgende Reaktionen im Glas bzw. auf dessen Oberfläche erfolgen.

Ermüdung der Silanbildung: Nach der Feststellung der Ermüdung des gesamten Druckabfalls wurde untersucht, welche Teilprozesse des clean-up-Vorganges Ermüdung zeigen, insbesondere ob diese bei der Silanbildung festzustellen ist. Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Vorbehandlung nur vor einer Messreihe. Nach jeder Entladung wurde festgestellt, wieviel rekondensierbares und wieviel nur einmal kondensierbares Gas sich gebildet hatte. Dann wurde bei abgenommener Kühlung — aber ohne jede Erwärmung — die Apparatur wieder ausgepumpt und frischer Wasserstoff eingelassen. Die Ergebnisse der Messreihen zeigen hier eine Abhängigkeit von dem Alter des Quarzgefässes: Bei den ersten Messreihen zeigte sich eine Ermüdung des gesamten Druckabfalls in der Form, dass die Entladungsdauer bis zum Erreichen des Enddruckes in jeder Messreihe von Entladung zu Entladung zunahm. Die Mengen des völlig verschwindenden Gases, des kondensierbaren, aber nicht rekondensierbaren Gases und des kondensierbaren Gases (Silan) blieben aber innerhalb der Grenzen, in denen die Bedingungen konstant gehalten werden konnten, konstant. Die erste Entladung war allerdings insoweit bevorzugt, als die Menge des rekondensierbaren Gases (Silanes) nach der ersten Entladung meist grösser war, als nach den anderen. Von einer Ermüdung der Siliciumwasserstoffbildung in ähnlichem Sinne wie bei Glas kann also bei Quarz keine Rede sein[1]). Kontrollversuche unter sonst gleichen Bedingungen aber in Glas ergaben, dass die Silanbildung nach einer Entladung bereits praktisch aussetzte.

Bei späteren Messungen in Wasserstoff waren die Ergebnisse etwas geändert. In dem hier interessierenden Punkte, der Ermüdung der Silanbildung, waren sie allerdings unverändert. Eine solche Ermüdung war nicht festzustellen, auch die erste Entladung einer Messreihe war

[1]) Es muss aber dieses Ergebnis mit aller Vorsicht betrachtet werden. Es wird ja nicht festgestellt, dass die gebildete Silanmenge keine Ermüdung zeigt, sondern die Menge des kondensierbaren Gases. Wenn auch durch Reaktionen und Geruchsprobe die Anwesenheit von Silanen festgestellt wird, so ist doch angesichts der minimalen Mengen keine quantitative Analyse möglich. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass das kondensierbare Produkt eine ganz andere Zusammensetzung hat, wie beispielsweise das in Glas gebildete und ferner kann der Prozentgehalt an Silanen in diesem Kondensat ein ganz anderer sein. Er kann z. B. auch sehr klein sein, so dass die Nichtermüdung der Silanbildung durch die obigen Versuche zwar sehr wahrscheinlich ist, aber nicht mit völliger Gewissheit feststeht. Eine völlige Sicherheit dürfte wohl nur mit einer ganz anderen Methodik gewonnen werden können.

gegenüber anderen Entladungen keineswegs in bezug auf die Silanbildung bevorzugt. Bei den anderen Teilprozessen des clean-up-Vorganges waren dagegen erhebliche Änderungen zu bemerken. Die Gesamtermüdung war viel stärker und zeigte sich nicht nur in der Verlangsamung des Druckabfalls, sondern auch in dem Ansteigen des erreichbaren Enddruckes. Der Betrag des völlig verschwindenden Gases nahm ständig ab. In der Ausbeute an kondensierbarem, aber nicht rekondensierbarem Gase waren erhebliche Schwankungen zu bemerken, die soweit gingen, dass manchmal überhaupt kein solches Gas gebildet wurde. Eine Gesetzmässigkeit in den Schwankungen dieser Ausbeuten des kondensierbaren, aber nicht rekondensierbaren Gases konnte aber nicht einwandfrei festgestellt werden. Die Ausbeute war bei den letzten Entladungen einer Messreihe zwar geringer als bei den ersten; auch wurde die Ausbeute Null nur zum Schluss einer Messreihe festgestellt, aber die Abnahme der Ausbeute war keine stetige. Bei diesen Messreihen wurde übrigens auch das schon beim Glas beobachtete Zurückgehen der Ermüdungserscheinung bei längerem Stehenlassen der Apparatur festgestellt.

Eine Erklärung für die Abhängigkeit der Ermüdung innerhalb einer Messreihe vom Alter des Quarzes lässt sich vielleicht einfach geben wenn man Versuchsergebnisse hinzuzieht, welche über das Freiwerden von Gas beim Erhitzen des Quarzes auf Rotglut gewonnen wurden. Es zeigte sich nämlich, dass nie alles Gas abgegeben wurde, welches bei einer Entladung verschwunden war. Das heisst aber, dass mit zunehmender Dauer der Untersuchung die vom Quarzgefäss aufgenommene Gasmenge zunimmt. Die vom Quarz aufgenommene Gasmenge dürfte aber hemmend auf die Aufnahme weiteren Gases wirken, und zwar um so mehr, je grösser die adsorbierte Menge bereits ist. Die sehr grossen Gasmengen, welche von Quarz ähnlich wie von Glas aufgenommen werden, scheinen mit aller Bestimmtheit darauf hinzuweisen, dass das adsorbierte Gas nicht an der Oberfläche bleibt, sondern wenigstens teilweise in die Wandung eindringt. Auch das Nachlassen der Ermüdung bei längerem Stehenlassen der Apparatur dürfte für diese Ansicht sprechen. Die Eindringungsgeschwindigkeit des Gases dürfte — nach den langen Zeiten zu urteilen, in denen sich merkliches Nachlassen der Ermüdung zeigt — recht gering sein, so dass bei einer Hemmung dieser Geschwindigkeit durch hohe Gaskonzentration im Inneren, zunächst nur die äusserste Oberfläche für Absorption in Frage kommt. Damit wird die Menge des verschwindenden Gases abhängig von der

„Besetzung" der Oberfläche und muss mit zunehmender Besetztheit abnehmen. Die Besetzung der Oberfläche ist aber auch wesentlich für die Adsorption des atomaren Wasserstoffs, aus dem das nicht rekondensierbare Gas ja besteht und es muss mit wachsender Besetzung der Oberfläche auch die Menge dieses Gases in ähnlicher Weise abnehmen. Da diese Erscheinungen mit der Konzentration des im Quarz absorbierten Gases zunahmen, werden sie sich mit wachsendem Alter des Quarzes stärker auswirken. Ob die Eindringung des adsorbierten Gases ins Innere eine reine Diffusion ist, oder ein anderer Vorgang, das kann hier nicht entschieden werden[1]).

Einfluss eines *Hg*-Kondensats im Kühlansatz: Obwohl das Ausgangsproblem, die Frage der Nichtermüdung der Silanbildung in Quarzgefässen durch die berichteten Versuche im Sinne der BODENSTEINschen Erklärung geklärt scheint, wurden noch einige Teiluntersuchungen angestellt als Ergänzung zu den früheren Arbeiten über den Druckabfall in Wasserstoff bei elektrischen Entladungen. Da sich bei den Untersuchungen in Glas gezeigt hatte, dass die Silanbildung bei Anwesenheit eines *Hg*-Kondensats im Kühlansatz des Entladungsrohres klein gegenüber der Ausbeute an nicht rekondensierbarem Gas geworden war, wurden die gleichen Versuche mit Quarz wiederholt. Es ergab sich auch hier eine erhebliche Abnahme der Ausbeute an rekondensierbarem Gas — nur noch einige Prozente der früheren Ausbeute ohne *Hg*-Kondensat — und ein sehr grosses Ansteigen der Ausbeute an nur einmal kondensierbarem Gas. Während diese ohne *Hg*-Kondensat durchschnittlich zwischen $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ des verschwundenen Gases war, stieg die Ausbeute bei Anwesenheit von *Hg* teilweise über die Menge des verschwindenden Gases an. Für die Erklärung dieser Erscheinung muss auf die bereits früher gegebene verwiesen werden[2]).

[1]) Siehe auch E. HIEDEMANN, loc. cit. Es sind wohl Anzeichen auch für rein elektrolytische Vorgänge vorhanden. Z. B. beobachtet man in Glas eine starke Erhitzung des Entladungsrohres, während in Quarz keine Erwärmung stattfindet. Die Erhitzung bei Glas lässt sich durch elektrolytische Leitungsströme erklären; allerdings kann sie auch lediglich dadurch zustande kommen, dass durch die abgegebene Rekombinationswärme der *H*-Atome an das *Na* der Glaswand eine Erhitzung des Glases eintritt. Die fehlende Erwärmung des Quarzes scheint für die letztere Deutung zu sprechen. Andererseits könnte dies auch durch die geringe Leitfähigkeit des Quarzes bewirkt sein. Auch diese Frage könnte eventuell durch die von MANEGOLD begonnenen Arbeiten aufgeklärt werden. Siehe auch die Arbeiten von M. C. JOHNSON, Pr. Phys. Soc. **42**, 492. 1930 und Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 67. 1931.

[2]) E. HIEDEMANN, Ann. Physik 8, 471. 1931. Dort wurde die grössere Ausbeute an kondensierbarem und nicht rekondensierbarem Gas nicht mit einer Ver-

Bei den Messungen wurde eine für eine spätere ausführliche Deutung vielleicht nicht unwesentliche Erscheinung beobachtet: Bei einer Messung, bei welcher die Silanausbeute zu vernachlässigen war, stieg der Druck trotz Kühlung innerhalb 15 Stunden bis genau auf den Anfangsdruck, was eine völlige Rückgewinnung des adsorbierten Gases bedeutet, welche ohne *Hg*-Kondensat nie beobachtet werden konnte.

Gesetzmässigkeit der Druckabnahme: Das Vorliegen vieler Druckabnahmekurven legte es nahe, zu versuchen, die Gesetzmässigkeit der Druckabnahme durch eine empirische Formel darzustellen. Wegen der Ermüdungserscheinungen waren natürlich nur die ersten Entladungen jeder Messreihe vergleichbar und hatten Aussicht, eine einfache Darstellung zu finden. Die Druckabnahme ergab sich als eine einfache Potenzfunktion, und zwar konnten einige Kurven mit recht guter Annäherung durch: $p = \text{const.}\, t^{-1/2}$ dargestellt werden. Die zeitliche Druckabnahme war also: $-\frac{dp}{dt} = \text{const} \cdot p^3$. Da die Druckabnahme durch mehrere Teilprozesse mit vielleicht ungleichem Reaktionsverlauf bewirkt wird, hat die empirische Feststellung einer solchen Gesetzmässigkeit keine andere Bedeutung als die einer bequemen Beschreibung des Druckabfalls. Eine theoretische Deutung dieser „Gesetzmässigkeit" soll daher absichtlich nicht gegeben werden[1]).

Fortführung der Diskussion über die Existenz dreiatomigen Wasserstoffs: Die Feststellung der Bildung von Siliciumwasserstoffen in der elektrischen Entladung in Wasserstoff hatte es ermöglicht, die in der Literatur häufig behauptete Bildung dreiatomigen

---

grösserung der Ausbeute atomaren Wasserstoffs, sondern mit der Annahme der Bildung von festem *HgH* bei sehr tiefen und Zersetzung des *HgH* bei höheren Temperaturen erklärt. Die Berechtigung dieser Erklärung dürfte inzwischen durch die Arbeit von K. H. Geib und P. Harteck (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1550. 1932) nachgewiesen sein, welche feststellen konnten, dass durch Einwirkung von *H*-Atomen auf *Hg*-Dampf bei tiefen Temperaturen ein Reaktionsprodukt entsteht, welches bis zu 70% *HgH* enthält.

[1]) Schon die Tatsache, dass einer der wichtigsten Faktoren, nämlich der Einfluss der Wand, nicht einmal auch nur in Form eines Endzustands (Sättigung) in der Gleichung enthalten ist, beweist die Sinnlosigkeit einer theoretischen Deutung. Solche empirisch in kleinen Versuchsbereichen gefundenen „Gesetzmässigkeiten" einer Summe unbekannter Teilprozesse können ganz falsche Zusammenhänge vortäuschen. Ein treffendes Beispiel dafür fand sich im Beobachtungsmaterial über die Druckabnahme mit *Hg*-Kondensat: Die erste Entladung einer Messreihe zeigte z. B. eine zeitliche Druckabnahme mit der vierten Potenz des Druckes, die dritte Entladung der gleichen Messreihe eine solche mit der fünften Potenz des Druckes.

Wasserstoffs, Hyzons, dahin aufzuklären, dass sie entweder durch H_2S-Bildung oder durch Produktion von Siliciumwasserstoffen vorgetäuscht wurde, soweit es sich nicht einfach um die jetzt gut bekannten Reaktionen des atomaren Wasserstoffs handelte. Seitdem sind eine Anzahl neuer Arbeiten über die H_3-Frage erschienen, die hier in Kürze diskutiert werden sollen zusammen mit einigen älteren Arbeiten, die bei der früheren Diskussion noch nicht erörtert worden waren.

P. ANDERSON[1]) glaubte eine Aktivierung von Wasserstoff feststellen zu können, die er als Bildung von H_3 bzw. H'_3 erklärte, wenn ein Wasserstoffstrom über einen erwärmten *Pt*- oder *Pd*-Kontakt strömte. Der Nachweis sollte mittels Erniedrigung der Reduktionstemperatur von CuO geführt sein, sowie durch Reduktion von Schwefel. Die Ergebnisse ANDERSONs sind bereits durch die Arbeit von H. COPAUX, H. P. PERPÉROT und R. HOCART[2]) restlos aufgeklärt worden, worauf hier verwiesen sei.

Die H_2S-Bildung (Nachweis mittels Bleiacetatlösung) kann erstens im Sinne von COPAUX und Mitarbeitern erklärt werden, zweitens im Sinne der wichtigen Arbeit von E. BIILMANN und A. LANGSETH JENSEN[3]), auf welche ich jetzt erst durch die Notiz von C. NAEGELI und B. LAMBERT[4]) aufmerksam wurde. In dieser Arbeit ist bereits 1927 festgestellt worden, dass H_3 auch durch Siliciumwasserstoffe vorgetäuscht werden kann, worin eine Bestätigung meiner Ergebnisse zu sehen ist. Diese Verfasser stellten bei Versuchen zur Herstellung einer einwandfreien Wasserstoffelektrode fest, dass Wasserstoff, welcher über glühendes Platinasbest geleitet worden war, Verunreinigungen enthalten musste. Sie vermuteten Verunreinigungen mit Siliciumwasserstoffen, welche beim Überleiten des H_2 über den glühenden Platinasbest aus dem an der Oberfläche des Asbests vorhandenem *Si* gebildet worden sein könnten. Sie fanden, dass diese Verunreinigungen Filtrierpapier, welches mit Silbernitratlösung und solches, welches mit Bleiacetatlösung getränkt war, schwärzten. Sie gaben reinem Wasserstoff einen Zusatz von Siliciumwasserstoffen und erhielten die gleichen Reaktionen, ebenso eine Potentialerniedrigung der Wasserstoffelektrode im gleichen Sinne. Sie schlossen darauf auf Identität ihrer Verunreinigungen mit Silanen und gaben der Ansicht Ausdruck, dass das H_3 der

---

[1]) P. ANDERSON, J. chem. Soc. London **121**, 1153. 1922. [2]) H. COPAUX, H. PERPÉROT und R. HOCART, Bl. Soc. chim. France **37**, 53, 141. 1925. [3]) E. BIILMANN und A. LANGSETH-JENSEN, Bl. Soc. chim. France **41**, 147. 1927. [4]) C. NAEGELI und B. LAMBERT, Helv. chim. Acta **15**, 1137. 1932.

Literatur vielleicht auch Silan sei. Da von glühendem *Pt* beim Überleiten von H_2 sehr oft H_2S gebildet wird aus im *Pt* enthaltenen Schwefel[1]), sind die Versuche von BIILMANN und JENSEN zwar nicht völlig überzeugend. Immerhin bleibt bis auf besondere Untersuchungen hin die Möglichkeit bestehen, dass eine Silanbildung unter solchen Umständen statthaben kann und diese muss daher bei Versuchen, bei welchen *Pt*-Asbest verwendet wurde, berücksichtigt werden. Diese Verfasser haben jedenfalls wohl zum ersten Male auf die Möglichkeit der Identität des H_3 der chemischen Literatur mit Silan hingewiesen. Bei der erwähnten Arbeit von P. ANDERSON muss also neben der COPAUXschen Erklärung die Silanbildung als nicht ausgeschlossen erscheinen. Die im Zusammenhang mit der Arbeit von ANDERSON angestellte Untersuchung von A. E. MITCHELL und A. L. MARSHALL[2]) ergibt ebenfalls bei kritischer Prüfung keinen Grund, die Existenz eines H_3 anzunehmen, wie bereits COPAUX nachgewiesen hat. Auch die Untersuchungen von F. H. NEWMAN[3]), welcher eine Aktivierung von Wasserstoff teils in elektrischen Entladungsröhren, teils bei Bestrahlung mit α-Strahlen feststellte und daraus auf die Bildung von H_3 schloss, lassen sich zwanglos und wahrscheinlicher anders erklären. In den Glimmentladungsröhren wurde atomarer Wasserstoff gebildet. Für die Versuche mit α-Strahlen gilt das gleiche, sowie andere Möglichkeiten, die von NEWMAN selbst angegeben wurden. Dies geht auch aus einer neuen Untersuchung von C. E. TRUESDALE[4]) hervor, welcher die etwaige Bildung von H_3 durch α-Strahlen einer sorgfältigen Untersuchung unterzog und fand, dass z. B. H_2S nur dann gebildet wurde, wenn *S* im Reaktionsraum vorhanden war. TRUESDALE konnte kein Anzeichen für die Existenz von H_3 finden. Von den älteren Arbeiten, welche keine Beweise für die Existenz von H_3 finden konnten, sei noch die von M. SCANAVY-GRIGORIEWA[5]) und die von H. M. SMALLWOOD und H. C. UREY[6]) genannt. Erwähnenswert ist die in der letztgenannten Arbeit, allerdings ohne Erklärung, mitgeteilte Feststellung, dass sowohl bei der Koronaentladung wie auch der stillen Entladung in Wasserstoff auch ohne Anwesenheit von Stickstoff Ammoniak in

---

1) Über die Schwefelaufnahme von Metallen siehe z. B. PRANDTL, Z. anorg. Ch. **133**, 361. 1924. 2) A. E. MITCHELL, J. chem. Soc. London **123**, 2448, 2455. 1923. 3) F. H. NEWMAN, Trans. Am. electrochem. Soc. **44**, 77. 1922. Phil. Mag. **43**, 455. 1922. **44**, 215. 1922. 4) E. C. TRUESDALE, J. physical Chem. **34**, 2472. 1930. 5) M. SCANAVY-GRIGORIEWA, Z. anorg. Ch. **159**, 55. 1926. 6) H. M. SMALLWOOD und H. C. UREY, J. Am. chem. Soc. **50**, 620. 1928.

Spuren mittels NESSLERS Reagens nachgewiesen werden konnte. Hier ist offenbar wieder eine Silanbildung eingetreten. Die Behauptung einer Wasserstoffaktivierung durch Überleiten über erwärmtes *Pd* wurde von POLYAKOFF[1]) wegen der Beobachtung von Luminescenzerscheinungen aufgestellt, ohne nähere Angaben über die Art des aktiven Wasserstoffs zu machen. Auf eine Diskussion dieser Arbeit kann verzichtet werden. Neuerdings ist eine Notiz von C. NAEGELI und B. LAMBERT[2]) erschienen, die deshalb erwähnt sei, weil sie auf manche älteren Arbeiten ein neues Licht wirft. Die Verfasser suchten im Jahre 1921 die Existenz von H_3 festzustellen. Aktivierung durch elektrische Entladungen. Nachweis durch H_2S-Bildung. Sie konnten keine Anzeichen für H_2S-Bildung feststellen. Ihre Versuche zeigten aber, dass bei Gasentladungen infolge elektrischer Aufladung der Apparatur auch dann H_2S gebildet werden kann, wenn zwischen Entladungsrohr und Schwefel eine grössere Entfernung, 60 bis 120 cm, lag. Diese Aufladung und H_2S-Bildung trat auch dann ein, wenn die grössten Vorsichtsmassnahmen getroffen wurden, um das Gelangen von Ionen zum S zu verhindern. Diese Beobachtungen dürften manche Einzelheiten der Arbeit von G. A. ELLIOTT[3]) z. B. aufklären; die Verfasser fanden übrigens, genau wie ELLIOTT, die Bildung von Polysulfiden. Versuche von R. SCHWARZ und P. ROYEN[4]) über die Kontraktion von H_2 in der stillen elektrischen Entladung führten diese Verfasser ebenfalls zu der Ablehnung der Hypothese von der Existenz eines neutralen H_3. Diese Existenz wurde dagegen im gleichen Jahre von A. C. GRUBB[5]) und seinen Schülern erneut behauptet, welche eine Aktivierung mittels elektrischer Entladungen feststellten. Angesichts der grossen Mühe, welche die Verfasser offenbar auf die Herstellung einwandfreier Blindversuche verwandten, soll angenommen werden, dass wirklich eine Aktivierung von Wasserstoff stattgefunden hat (der Verfasser ist darüber sehr im Zweifel aus einer Reihe von stichhaltigen Gründen — z. B. sehr grosse Nähe von Entladungsrohr und S, etwa 2 bis 3 cm, Verwendung geheizten Pt-Asbests usw. — auf die genau einzugehen aber hier zu weit führen würde), so ist bestenfalls in dieser Unter-

---

[1]) M. POLYAKOFF, Naturw. **16**, 131. 1928. [2]) C. NAEGELI und B. LAMBERT, loc. cit. [3]) G. A. ELLIOTT, Trans. Farad. Soc. **23**, 60. 1927. Siehe aber auch die Polemik G. GLOCKLER, Nature **121**, 92. 1928 mit R. W. LUNT, Nature **121**, 357. 1928 und G. A. ELLIOT, Nature **121**, 985. 1928. [4]) R. SCHWARZ und P. ROYEN, Z. anorg. Ch. **196**, 11. 1931. [5]) J. L. BINDER, E. A. FILBY und A. C. GRUBB, Can. J. Res. **4**, 330. 1931. Nature **126**, 11. 1930.

suchung der Beweis erbracht worden, dass eine aktive Form des Wasserstoffs gebildet wurde; wenn, dann atomarer Wasserstoff. Ich kann mich hier nur nachdrücklich dem Urteil von G. SCHULTZE[1]) über diese Arbeit anschliessen, welcher betonte, dass der Nachweis einer Aktivierung von Wasserstoff mit einer höheren als der üblich gefundenen Lebensdauer doch keineswegs die Existenz von H_3 beweist. Dass die gefundene Lebensdauer von atomarem Wasserstoff in weitem Masse von den Versuchsbedingungen, Oberflächenbeschaffenheit der Wand, abhängt, ist durch die grundlegenden Arbeiten von BONHOEFFER[2]) und WOOD[3]) ja längst bekannt. SCHULTZE und v. WARTENBERG[4]) haben vor nicht allzu langer Zeit ein neues schönes Beispiel dafür gezeigt. Die bereits früher gegebene sorgfältige Diskussion der H_3-Arbeiten ist jetzt zum Teil nur deshalb weitergeführt und vervollständigt worden, um zu betonen, dass schon ganz stichhaltige Gründe vorliegen müssen, um die immer wieder aufgestellte und immer widerlegte Hypothese der Existenz eines neutralen dreiatomigen Wasserstoffs zu erneuern. Dies gilt um so mehr, als die wellenmechanische Berechnung von HEITLER und LONDON[5]) die Unmöglichkeit eines neutralen dreiatomigen Wasserstoffmoleküls ergaben.

In einer neuen Arbeit von R. CONRAD[6]) schien zum ersten Male eine wirkliche Berechtigung zur Annahme eines dreiatomigen neutralen Wasserstoffmoleküls vorzuliegen. CONRAD konnte mittels einer neuen massenspektrographischen Methode zur Feststellung neutraler Teilchen ein neutrales Molekül der Masse 3 nachweisen, das eine Lebensdauer von mindestens $3 \cdot 10^{-8}$ Sekunden haben müsste. CONRAD weist selbst darauf hin, dass es sich um ein sehr kurzlebiges Zwischenprodukt handeln könne, das überhaupt nur als hochangeregtes Gebilde existiere. Die Existenz eines solchen H_3-Moleküls würde wohl weder mit der Theorie im Widerspruch stehen, noch mit der experimentellen Tatsache, dass alle bisherigen Versuche des chemischen Nachweises von H_3 erfolglos waren. Ein hochangeregtes, äusserst kurzlebiges H_3-Molekül könnte natürlich nicht die dem Hyzon zugeschriebenen Wirkungen haben und könnte durch chemische Wirkungen vielleicht überhaupt nie nachweisbar sein, wodurch der physikalische Nachweis von CONRAD

[1]) G. SCHULTZE, J. physical Chem. **35**, 3186. 1931. [2]) K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. **113**, 199. 1924 und viele andere mehr. [3]) WOOD, Phil. Mag. **42**, 729. 1921. **44**, 538. 1922. [4]) G. R. SCHULTZE und v. WARTENBERG, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 261. 1929. [5]) W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. [6]) R. CONRAD, Z. Physik **75**, 504. 1932.

nur um so wertvoller würde. Das CONRADsche Ergebnis kann aber leider nicht als eindeutig angesehen werden. Durch neuere Untersuchungen[1]) konnte inzwischen der Nachweis der Existenz eines Wasserstoffisotopen der Masse 2 einwandfrei geführt werden. Während KALLMANN und LASAREFF zweiatomige Ionen der Masse 3 nachweisen konnten, gelang kürzlich MEISSNER und STEINER[2]) der Nachweis der Anreicherung von Isowasserstoff, also neutralen zweiatomigen Wasserstoffs der Masse 3. Es ist also nicht nur die Möglichkeit vorhanden, sondern vielleicht sogar wahrscheinlich, dass das neutrale H_3 CONRADS ein zweiatomiger Wasserstoff der Masse 3 ist. Unter diesen Umständen kann man aus dem CONRADschen Ergebnis noch nicht entnehmen, dass der Nachweis der Existenz eines dreiatomigen Wasserstoffs, wenn auch sehr kurzer Lebensdauer, geführt sei. Hierzu wären erst weitere experimentelle Daten erforderlich, die entscheiden würden, ob das neutrale Wasserstoffmolekül der Masse 3 nicht ein Isowasserstoffmolekül sein könnte. Hierfür könnten erstens genauere Intensitätsmessungen von „H_3“ in Frage kommen, insbesondere in Abhängigkeit vom Druck; zweitens bestände vielleicht die Möglichkeit, nachzuweisen, dass die Umstände, welche die H_3-Ausbeute bei CONRAD begünstigen — z. B. hoher Alkaligehalt des Glases — keinen Einfluss auf den Gehalt an Isowasserstoff haben.

Als Ergebnis aller bisher vorliegenden Arbeiten muss man jedenfalls sagen, dass alle Versuche, die Existenz eines neutralen unangeregten dreiatomigen Wasserstoffs nachzuweisen, völlig fehlgeschlagen sind und dass auch der Nachweis eines neutralen hochangeregten dreiatomigen Wasserstoffs bisher noch nicht eindeutig ist.

Zusammenfassung.

1. Die Druckabnahme bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff — clean-up — zeigt in Quarzgefässen eine erheblich geringere Ermüdung als in Glasgefässen.

2. Die Bildung von kondensierbarem Gas (Silane) zeigt in Quarz in scharfem Gegensatz zu Glas keine Ermüdung. Hierdurch wird die Vermutung, dass die Ermüdung der Silanbildung bei Glas durch das

[1]) H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE und G. M. MURPHY, Physic. Rev. **39**, 164, 864. 1932. **40**, 1, 464. 1932. W. BLEAKNEY, Physic. Rev. **39**, 536. 1932. **40**, 130, 496. 1932. **41**, 32. 1932. H. KALLMANN und W. LASAREFF, Naturw. **20**, 206, 472. 1932. [2]) W. MEISSNER und K. STEINER, Z. Physik **79**, 601. 1932.

rekombinationsfördernde *Na* der Glasoberfläche verursacht wird, stark gestützt.

3. Bei Anwesenheit von *Hg*-Kondensat praktisch kein Silan, aber Bildung von *HgH*.

4. Unter den Versuchsbedingungen des Verfassers liess sich zwar für den clean-up in einem ausgeheizten Quarzgefäss eine einfache Gesetzmässigkeit feststellen, doch ist dieser keine theoretische Bedeutung beizulegen.

5. Weiterführung und Vervollständigung der früheren Diskussion der Arbeiten über dreiatomigen Wasserstoff. Beweise für die Existenz neutralen dreiatomigen Wasserstoffs fehlen gänzlich. Die Existenz neutralen hochangeregten dreiatomigen Wasserstoffs ist noch nicht eindeutig nachgewiesen.

Die Ausführung der Arbeit wurde durch Mittel der Johann-Hamspohn-Stiftung ermöglicht, für deren Bereitstellung der Verfasser zu Dank verpflichtet ist. Herrn cand. phil. H. Ditgens sei auch an dieser Stelle für dauernde Hilfe und selbständige Ausführung vieler Messreihen gedankt. Die Versuche wurden im März 1932 abgeschlossen.

Köln, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Spektrochemie von Pyridin- und Pyridonderivaten.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 16. 1. 33.)

Es wird der Einfluss von Substituenten auf das spektrochemische Verhalten des Pyridins dargelegt und mit ihrer Wirkung auf Benzol verglichen. Ausserdem wird die Frage nach der spektrochemischen Unterscheidung von Oxypyridinen und Pyridonen erörtert.

In einer früheren spektrochemischen Arbeit[1]) über die Gruppe des Pyridins war gesagt worden, dass unter anderem auch die Untersuchung halogenierter Pyridine erwünscht wäre. Gelegenheit hierzu ergab sich, als Herr M. Dohrn freundlichst anbot, solche Substanzen sowie Ester von Oxypyridincarbonsäuren zur Verfügung zu stellen. Zur Abrundung der Arbeit trug bei, dass durch das Entgegenkommen der Herren R. Graf und A. Binz auch einige substituierte Pyridinaldehyde und Cyanpyridine untersucht werden konnten.

Allen genannten Herren sowie Herrn P. Diedrich, der den grössten Teil der Präparate dargestellt hatte, sage ich wärmsten Dank für ihre wertvolle Beihilfe.

Nur ein kleiner Teil der Substanzen konnte in unverdünntem Zustand untersucht werden; bei der Mehrzahl musste man die Bestimmungen an Lösungen ausführen. Als lösendes Mittel verwendete man Chinolin, das schon gelegentlich bei der Untersuchung solcher Verbindungen benutzt worden war; doch wurde seine Eignung noch besonders durch einige Stichproben (siehe Tabelle 1, Nr. 8 und Tabelle 3, Nr. 3) erwiesen.

Die spezifischen Exaltationen von Halogenderivaten des Pyridins sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Konstanten einiger alkylierter Pyridine beigefügt.

Zunächst ein Wort über die in der Tabelle verzeichneten Dispersionswerte. Sie zeigen zum Teil ziemliche Schwankungen, die nicht den Eindruck machen, als beruhten sie auf irgendeiner Gesetzmässigkeit. Eine Reihe von Kontrollbestimmungen[2]) ergaben im wesentlichen dasselbe Bild. Die Erscheinung beruht wahr-

[1]) v. Auwers und Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 448. 1925. [2]) Von ihrer Wiedergabe wird abgesehen.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Zustand	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma$ %
1	Pyridin [1])	unverdünnt	— 1·37	— 1·44	— 2
2	2-Methylpyridin [1])	unverdünnt	— 0·81	— 0·83	+ 4
3	3-Methylpyridin [1])	„	— 0·97	— 0·96	+ 4
4	4-Methylpyridin [1])	„	—	— 0·95	—
5	2, 4-Dimethylpyridin [1])	unverdünnt	—	— 0·58	—
6	2, 6-Dimethylpyridin [1])	„	— 0·49	— 0·50	+ 10
7	2, 4, 6-Trimethylpyridin [1])	unverdünnt	— 0·27	— 0·24	+ 15
8	2-Chlorpyridin	unverdünnt	— 0·70	— 0·70	+ 4
	„	in Chinolin	— 0·64	— 0·68	+ 8
9	2-Brompyridin	unverdünnt	— 0·87	— 0·88	+ 5
10	2-Jodpyridin	„	— 0·28	— 0·28	+ 10
11	2, 5-Dichlorpyridin	in Chinolin	— 0·62	— 0·64	+ 6
12	2-Chlor-5-brompyridin	„ „	— 0·58	— 0·53	— [2])
13	2-Chlor-5-jodpyridin	„ „	— 0·37	— 0·38	+ 6
14	2, 5-Dibrompyridin	„ „	— 0·57	— 0·56	+ 13
15	3, 5-Dibrompyridin	„ „	— 0·37	— 0·39	+ 8
16	2, 5-Dijodpyridin	„ „	— 0·27	— 0·24	+ 10
17	3, 4, 5-Trichlorpyridin	in Chinolin	— 0·56	— 0·56	+ 6
18	2, 3, 5-Trichlorpyridin	„ „	— 0·53	— 0·53	+ 14
19	4-Brom-3, 5-dichlorpyridin	„ „	— 0·78	— 0·81	+ 6
20	4-Chlor-3, 5-dibrompyridin	„ „	— 0·61	— 0·59	+ 15
21	4-Chlor-3, 5-dijodpyridin	„ „	— 0·37	— 0·42	+ 17
22	3, 4, 5-Tribrompyridin	„ „	— 0·55	— 0·57	+ 7

scheinlich auf der Schwierigkeit, die einer völlig genauen Ermittlung dieser Werte i vorliegenden Fall entgegenstehen. So vorzüglich sich Chinolin im allgemeinen als L sungsmittel für spektrochemische Zwecke eignet, hat es doch den einen Übelstan dass die Linien des Wasserstoffspektrums in ihm verhältnismässig sehr dicht z sammenliegen. Je nach Menge und Natur der in ihm gelösten Stoffe können die Linie noch näher aneinander rücken oder auch gänzlich zusammenfallen. Zumal wenn di Linien nicht haarscharf, sondern ein wenig verwaschen erscheinen, wird eine siche Messung, besonders der H_β-Linie[3]) in Frage gestellt. Da es sich nun bei den Di persionswerten um kleine Grössen handelt, und bei der Berechnung von refrakto metrischen Bestimmungen an Lösungen selbst kleine Beobachtungsfehler merkli ins Gewicht fallen können, ist es erklärlich, dass die Dispersionswerte der Tabel die zu erwartende Stetigkeit zum Teil vermissen lassen. Es hat daher keinen Zwec auf die Schwankungen näher einzugehen.

[1]) Z. physikal. Ch. **116**, **449**. **1925**. [2]) Die Beobachtungen lieferten sta schwankende Werte. [3]) Die H_γ-Linie war nur in seltenen Fällen zu erkenne Die betreffenden Beobachtungen sind fortgelassen.

Was das Brechungsvermögen betrifft, so tritt als oberste Gesetzmässigkeit klar zutage, dass der Eintritt von Halogenen in das Molekül des Pyridins die tiefen Depressionen der Stammsubstanz erheblich vermindert. Dasselbe war früher (loc. cit.) für die Substitution durch Alkyle festgestellt worden. Damit ist ein neuer Beweis für die Ähnlichkeit der spektrochemischen Wirkung von Halogenen und Alkylen erbracht, die sich bereits bei den Naphthalinderivaten[1]) und anderen polycyclischen aromatischen Körpern, aber auch bei aliphatischen Verbindungen[2]) nachweisen liess.

Die Ähnlichkeit ist jedoch keine vollkommene. Bei den alkylierten Pyridinen werden die Depressionen mit wachsender Zahl der Substituenten immer kleiner, während die Depressionen der einfach, zweifach und dreifach halogenierten Pyridine — wenn man von den Jodderivaten absieht — um einen gemeinsamen Mittelwert (etwa −0·6) schwanken. Allerdings sind die untersuchten Alkyl- und Halogenpyridine insofern nicht streng vergleichbar, als sich die Substituenten in der einen und der anderen Gruppe nicht in derselben Stellung zueinander befinden. Es ist also zweifelhaft, ob jener Unterschied tatsächlich in dieser Schärfe besteht.

Die Jodderivate zeichnen sich vor den anderen halogenierten Pyridinen durch besonders schwache Depressionen aus; Jod ändert also den spektrochemischen Grundcharakter in stärkerem Mass. Auch in der Naphthalingruppe wurde dies beobachtet. Es ist dies besonders bemerkenswert, weil beim Naphthalin vorhandene Exaltationen durch Halogene abgeschwächt werden, während beim Pyridin umgekehrt Depressionen vermindert werden. In beiden entgegengesetzten Wirkungen übertrifft das Jod die verwandten Elemente.

Für die Homologen[3]) des Benzols und andere Derivate[4]) von ihm gilt im allgemeinen die Regel, dass ortho- und vicinale Verbindungen die kleinsten, para- und symmetrische Derivate die grössten Molrefraktionen besitzen. Dass dies im besonderen auch für die gechlorten Benzole zutrifft, geht aus einer sorgfältigen Untersuchung von KALFF[5]) hervor. Über die halogenierten Pyridine lässt sich in dieser Hinsicht noch nichts aussagen, da sich unter den bis jetzt untersuchten Substanzen nur zwei Paare von Ortsisomeren befinden. Nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung ist jedoch

[1]) Lieb. Ann. **430**, 231f., 236. 1923. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2793f. 1912. [3]) Lieb. Ann. **419**, 99. 1919. [4]) Lieb. Ann. **422**, 168, 172f. 1921. [5]) KALFF, Diss., Amsterdam 1924.

kaum anzunehmen, dass sich Ortsisomere spektrochemisch genügend deutlich unterscheiden werden.

Tritt an den Benzolkern ein Substituent, der mit einer Doppelbindung des Kerns eine Konjugation zu bilden vermag, so sind Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens die Folge. Hierbei wächst bei den Gruppen $-CO_2R$, $-CO \cdot R$ und $-CHO$ die exaltierende Kraft in der vorstehenden Reihenfolge. Dass die gleiche Regelmässigkeit in der Pyridingruppe wiederkehrt, ist aus Tabelle 2 zu ersehen. Allerdings ist der Unterschied zwischen Keton und Aldehyd verwischt, da von Pyridylketonen nur eine Verbindung mit einem

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Zustand	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %
1	Benzol[1]	unverdünnt	− 0·19	− 0·22	+ 6
2	Benzoesäureäthylester[2]	unverdünnt	+ 0·43	+ 0·49	+ 24
3	*p*-Methylacetophenon[3]	unverdünnt	+ 0·95	+ 1·01	+ 42
4	Benzaldehyd[4]	nnverdünnt	+ 0·99	+ 1·01	+ 45
4a	*o*-Chlorbenzaldehyd[4]	„	+ 0·61	+ 0·64	+ 40
4b	*m*-Chlorbenzaldehyd[4]	„	+ 0·73	+ 0·77	+ 41
4c	*p*-Chlorbenzaldehyd[4]	„	+ 1·15[5]	+ 1·20[5]	+ 59
5	Benzonitril[6]	unverdünnt	+ 0·93	+ 0·98	+ 28
	„	in Chinolin	+ 0·72	+ 0·73	+ 17
5a	*p*-Chlorbenzonitril	„ „	+ 0·55	+ 0·53	+ 17
6	Pyridin[7]	unverdünnt	− 1·37	− 1·42	− 2
7	Pyridinmonocarbonsäure-äthylester[8]	unverdünnt	− 0·32	− 0·31	+ 15
8	2-Methyl-5-acetylpyridin . . .	unverdünnt	+ 0·06	+ 0·11	+ 34
9	Pyridin-2-aldehyd[9]	unverdünnt	− 0·02	+ 0·01	+ 28
9a	Dichlorpyridin-2-aldehyd[10] .	in Chinolin	− 0·21	− 0·22	+ 29
9b	2, 6-Dichlorpyridin-4-aldehyd	„ „	− 0·28	− 0·28	+ 23
10	2-Methyl-5-cyanpyridin[11] . . .	in Chinolin	+ 0·01	+ 0·06	+ 22
10a	2-Chlor-5-cyanpyridin[11] . . .	„ „	− 0·21	− 0·21	+ 20

[1]) Lieb. Ann. **419**, 104. 1919. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 458. 1913. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2769. 1912. [4]) Lieb. Ann. **422**, 172f. 1921. [5]) Nach Anbringung der Temperaturkorrektur. [6]) Mittelwerte aus — gut übereinstimmenden — Beobachtungen von Brühl (Z. physikal. Ch. **16**, 216f., 222f. 1895) und neuen Bestimmungen. [7]) Z. physikal. Ch. **116**, 449. 1925. [8]) Mittelwerte aus Bestimmungen am 2-, 3- und 4-Derivat. [9]) Z. physikal. Ch. (A) **148**, 134. 1930. [10]) Mittelwerte aus Bestimmungen am 4, 6- und 5, 6-Dichlorderivat. [11]) Mittelwerte.

zum Carbonyl para-ständigen Methyl zur Verfügung stand, und dementsprechend auch das *p*-Methylacetophenon in die Tabelle eingesetzt werden musste. Durch diese Substitution werden aber die Exaltationen der Ketone derart gesteigert, dass sie ungefähr denen der Aldehyde gleichen. Für die Konstanten der Pyridincarbonsäureester und zweier Dichlorpyridinaldehyde durften der Einfachheit halber die Mittelwerte eingesetzt werden, da die Werte der einzelnen Verbindungen nur unbedeutend voneinander abwichen.

Bei den Derivaten des Benzaldehyds wurde seinerzeit zuerst beobachtet, dass ein Chloratom, ohne störender Substituent in einer Konjugation zu sein, die Exaltationen des Brechungsvermögens der Stammsubstanz herabzusetzen vermag, während es die der Dispersion unverändert lässt. Die Erscheinung ist sowohl bei der ortho- wie bei der meta-Verbindung deutlich ausgeprägt, während bei dem para-Derivat die Wirkung des Chlors durch seine Stellung (vgl. oben) überkompensiert wird. Es ist bemerkenswert, dass auch bei den Pyridinaldehyden der Eintritt von Chlor dieselbe Wirkung hat.

Das gleiche ist schliesslich bei den Nitrilen der Fall; hier vermag nicht einmal die para-Stellung des Chlors seinen deprimierenden Einfluss auf das Brechungsvermögen aufzuheben.

Unter den von den Herren Dohrn und Diedrich gelieferten Präparaten befanden sich auch einige Oxypyridin- oder Pyridoncarbonsäureester. Bei einfachen Oxypyridinen und Pyridonen lässt sich, wie früher[1]) gezeigt wurde, auf spektrochemischem Wege eindeutig feststellen, zu welcher Gruppe sie gehören. Bei jenen Estern liegen die Verhältnisse schwieriger, da der optische Einfluss des Carboxalkyls und etwaiger sonstiger Substituenten hinzukommt. Man musste daher die fraglichen Substanzen einerseits mit einfachen Pyridincarbonsäureestern, andererseits mit Oxybenzolcarbonsäureestern vergleichen.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die spezifischen Exaltationen aller dieser Verbindungen. Als Vergleichsmaterial dienen ausserdem das 2-Methoxypyridin und das *N*-Methyl-2-pyridon.

Man erkennt aus der Tabelle zunächst, was zum Teil schon aus früheren[2]) Untersuchungen bekannt war, dass die Stellung des Carboxalkyls ohne optischen Einfluss ist, und eine zweite Gruppe dieser Art

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2114. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **148**, 133f. 1930.

Tabelle 3.

Nr.	Substanz	Zustand	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %
1	Pyridin-2-carbonsäureäthylester[1]	unverdünnt	— 0·29	— 0·26	+ 16
2	Pyridin-3-carbonsäureäthylester	„	— 0·40	— 0·40	+ 14
3	Pyridin-4-carbonsäureäthylester	„	— 0·28	— 0·26	+ 15
	„	in Chinolin	— 0·37	— 0·38	+ 18
4	Pyridin-2, 3-dicarbonsäurediäthylester[1]	unverdünnt	+ 0·06	+ 0·08	+ 16
5	2-Oxypyridin-5-carbonsäureäthylester[2]	in Chinolin	+ 0·68	+ 0·73	+108
6	2-Äthoxypyridin-5-carbonsäuremethylester	„ „	+ 0·40	+ 0·45	+ 51
7	4-Oxypyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester	„ „	+ 0·34	+ 0·44	+ 48
8	3, 5-Dijod-4-oxypyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester	„ „	+ 0·40	+ 0·41	+ 47
9	3, 5-Dijod-4-methoxypyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester	„ „	+ 0·22	+ 0·23	+ 32
10	3, 5-Dijod-*N*-methyl-4-pyridon-2, 6-dicarbonsäurediäthylester	„ „	+ 0·43	+ 0·52	+ 50
11	2-Methoxypyridin	unverdünnt	— 0·50	— 0·51	+ 14
12	*N*-Methyl-2-pyridon[2]	„	+ 0·69	+ 0·79	+ 58
13	Benzoesäuremethylester	unverdünnt	+ 0·43	+ 0·45	+ 24
14	Salicylsäuremethylester	„	+ 0·83	+ 0·91	+ 59
	„	in Chinolin	+ 0·83	+ 0·87	+ 61
15	Salicylsäureäthylester	unverdünnt	+ 0·84	+ 0·90	+ 56
	„	in Chinolin	+ 0·61	+ 0·72	+ 66
16	*p*-Oxybenzoesäuremethylester	„ „	+ 0·97	+ 1·01	+ 59
17	*p*-Oxybenzoesäureäthylester	„ „	+ 0·94	+ 1·06	+ 55

die exaltierende Wirkung der ersten steigert. Zweitens sieht man, dass der Eintritt eines Hydroxyls die Exaltationen der Benzoesäureester im Brechungsvermögen etwa verdoppelt, im Zerstreuungsvermögen sogar auf etwa das $2^1/_2$fache steigert.

Prüft man jetzt die Zahlen der Oxypyridinverbindungen, so fällt sofort der Ester der 2-Oxypyridincarbonsäure (Nr. 5) durch die Höhe seiner Exaltationen auf. Dass seine spezifische Refraktion stärker erhöht ist, als die des Äthyläthers Nr. 6, wäre allerdings kein Grund, ihm eine andere Konstitution zuzuschreiben, denn der Unterschied ist nicht beträchtlich, und man hat auch in anderen

[1]) Mittelwerte. — Ältere Bestimmungen: Z. physikal. Ch. (A) **148, 134**. 1930.
[2]) Mittelwerte.

Fällen beobachtet, dass Äther geringere Exaltationen besitzen, als die zugehörigen freien Hydroxylverbindungen. Entscheidend ist dagegen der gewaltige Überschuss in der Dispersion, mit dem der Körper alle anderen Substanzen der Tabelle weit überragt. Ein Versehen bei den Bestimmungen liegt nicht vor, da das Ergebnis durch eine Kontrolluntersuchung bestätigt wurde. Die Verbindung stellt daher den 2-Pyridoncarbonsäureester von der Formel

$$O{:}\langle\text{Ring}\rangle\cdot CO_2C_2H_5$$
$$NH$$

dar, wie ein Blick auf die Konstanten der beiden Vergleichssubstanzen Nr. 11 und 12 ohne weiteres lehrt. Übrigens sprechen auch chemische Gründe für diese Auffassung[1]).

Natürlich bleibt dabei die Frage offen, ob in Lösung ausschliesslich diese Form besteht oder ein Gleichgewicht zwischen ihr und einer geringeren Menge des desmotropen Oxyderivats.

Schwieriger ist die Entscheidung bei der Chelidamsäure (Nr. 7) und ihren Derivaten (Nr. 8 bis 10). Zwar weist das *N*-Methylderivat des Dijodchelidamsäureesters der Regel entsprechend höhere Exaltationen auf als die isomere *O*-Methylverbindung, aber die Unterschiede sind verhältnismässig gering. Man kann daher aus dem Umstand, dass die Konstanten des Chelidamsäureesters und seines Dijodderivats denen der *N*-Methylverbindung näher liegen, nicht mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass sie selber Pyridone sind, sondern muss die Frage offen lassen, zumal auch hier wieder die Möglichkeit von Gleichgewichten besteht.

Präparate und Beobachtungsmaterial.

Auf welche Weise die untersuchten Präparate dargestellt worden waren, ist aus den Fussnoten der Tabelle 4 zu ersehen. Fast immer stimmten die Eigenschaften, namentlich die Schmelz- und Siedepunkte, mit den Angaben in der Literatur genügend überein. Vereinzelte Ausnahmen und neue Beobachtungen sind gleichfalls in den Fussnoten vermerkt. Ebenso finden sich dort kurze Angaben über einige noch nicht beschriebene Verbindungen, die ich den Herren Dohrn und Diedrich[2]) verdanke. Zu diesen gehört auch der 2-Äthoxypyridin-5-carbonsäuremethylester. Dass in ihm das Äthyl

[1]) v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 317. 1885. [2]) Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G.

Tabelle 4.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
I, 8	2-Chlorpyridin[1]	$C_5H_4{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl\,F_2$	113·50	100	18·3	1·2050
				25·208	16·2	1·1236
9	2-Brompyridin[2]	$C_5H_4{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Br\,F_2$	157·96	100	17·7	1·6653
10	2-Jodpyridin[2]	$C_5H_4{}^{C}{-}N{=}{}^{C}J\,F_2$	204·96	100	15·5	1·9792
11	2, 5-Dichlorpyridin[3]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_2\,F_2$	147·95	17·310	18·6	1·1386
12	2-Chlor-5-brompyridin[4]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}ClBr\,F_2$	192·41	15·136	16·7	1·1638
13	2-Chlor-5-jodpyridin[5]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}ClJ\,F_2$	239·41	14·533	20·6	1·1747
14	2, 5-Dibrompyridin[4]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Br_2\,F_2$	236·87	19·741	17·2	1·2139
15	3, 5-Dibrompyridin[6]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Br_2\,F_2$	236·87	15·736	20·0	1·1840
16	2, 5-Dijodpyridin[7]	$C_5H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}J_2\,F_2$	330·87	8·200	19·8	1·1498
17	3, 4, 5-Trichlorpyridin[8]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_3\,F_2$	182·41	17·333	18·0	1·1573
18	2, 3, 5-Trichlorpyridin[3]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_3\,F_2$	182·41	21·697	18·2	1·1725
19	4-Brom-3, 5-dichlorpyridin[9]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_2Br\,F_2$	226·86	19·709	19·4	1·1973
20	4-Chlor-3, 5-dibrompyridin[8]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}ClBr_2\,F_2$	271·32	18·074	19·5	1·2052
21	4-Chlor-3, 5-dijodpyridin[8]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}ClJ_2\,F_2$	365·32	8·709	18·9	1·1564
22	3, 4, 5-Tribrompyridin[10]	$C_5H_2{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Br_3\,F_2$	315·79	18·548	18·4	1·2245
II, 5	Benzonitril	$C_7H_5N{\equiv}{}^{C}F_3$	103·04	100	20·0	1·0076
				20·734	21·4	1·0741
5a	*p*-Chlorbenzonitril[11]	$C_7H_4N{\equiv}{}^{C}Cl\,F_3$	137·49	15·578	16·8	1·1133
8	2-Methyl-5-acetylpyridin[12]	$C_8H_9O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}F_2$	135·08	100	18·3	1·0674
9a	4, 6-Dichlorpyridin-2-aldehyd[13]	$C_6H_3O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_2\,F_2$	175·95	18·585	19·4	1·1519
9a	5, 6-Dichlorpyridin-2-aldehyd[13]	$C_6H_3O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_2\,F_2$	175·95	14·145	18·6	1·1408
9b	2, 6-Dichlorpyridin-4-aldehyd[13]	$C_6H_3O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}Cl_2\,F_2$	175·95	16·824	19·6	1·1480
10	2-Methyl-5-cyanpyridin[14]	$C_7H_6{}^{C}{-}N{=}{}^{C}N{\equiv}{}^{C}F_2$	118·06	13·647	18·9	1·0912
				13·255	19·7	1·0902
10a	2-Chlor-5-cyanpyridin[14]	$C_6H_3{}^{C}{-}N{=}{}^{C}N{\equiv}{}^{C}Cl\,F_2$	138·50	9·777	18·9	1·1128
				10·809	18·7	1·1148
III, 1	Pyridin-2-carbonsäureäthylester[15]	$C_8H_9O^{<}O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}F_2$	151·08	100	17·5	1·1220
3	Pyridin-4-carbonsäureäthylester[16]	$C_8H_9O^{<}O''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}F_2$	151·08	100	17·6	1·1071
				17·959	20·9	1·0967
4	Pyridin-2, 3-dicarbonsäurediäthylester[17]	$C_{11}H_{13}O_2^{<}O_2''\,{}^{C}{-}N{=}{}^{C}F_2$	223·11	100	17·8	1·1622

[1]) v. PECHMANN und BALTZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24, 3150.** 1891. [2]) TSCHITSCHI-
Chem. Ztrblt. **1928**, II, 1671. — Smp. 65°. [4]) TSCHITSCHIBABIN und TJASHELOWA, Chem. Ztrblt
[6]) SACHS und EBERHARTINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2225f. 1923. [7]) WIBAUT und
299, 300. 1932. [9]) DOHRN und DIEDRICH, Privatmitteilung. — Durch Einwirkung von Phos-
mitteilung. — Durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf 3, 5-Dibrompyridon. Smp
Dtsch. chem. Ges. **28**, 1765. 1895. [13]) GRAF, J. pr. Ch. (2) **134**, 180, 183, 185. 1932
Ges. **27**, 1785. 1894. [16]) PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4248. 1901. [17]) ENGLER

Tabelle 4.

n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
1·52743	1·53280	1·54577	29·77	28·98	30·02	29·22	0·76	0·79	− 0·79	− 0·80	+ 0·03
1·59796	1·60602	1·62587		29·04		29·25		0·82	− 0·73	− 0·77	+ 0·06
1·57061	1·57652	1·59074	32·52	31·15	32·80	31·41	0·85	0·89	− 1·37	− 1·39	+ 0·04
1·63367	1·64145	1·66060	37·60	37·02	37·96	37·38	1·13	1·24	− 0·58	− 0·58	+ 0·11
1·60880	1·61737	1·63796	34·61	33·69	34·89	33·95	0·84	0·89	− 0·92	− 0·94	+ 0·05
1·61597	1·62455	1·64605	37·37	36·25	37·66	36·64	0·94		− 1·12	− 1·02	
1·61948	1·62843	1·65020	42·44	41·56	42·82	41·90	1·22	1·29	− 0·88	− 0·92	+ 0·07
1·61906	1·62752	1·64925	40·12	38·78	40·44	39·11	1·03	1·16	− 1·34	− 1·33	+ 0·13
1·61770	1·62648	1·64802	40·12	39·25	40·44	39·51	1·03	1·11	− 0·87	− 0·93	+ 0·08
1·62213	1·63089	1·65324	50·26	49·37	50·76	49·96	1·59	1·75	− 0·89	− 0·80	+ 0·16
1·61357	1·62184	1·64285	39·46	38·43	39·76	38·74	0·93	0·99	− 1·03	− 1·02	+ 0·06
1·61151	1·61971	1·64066	39·46	38·49	39·76	38·80	0·93	1·06	− 0·97	− 0·96	+ 0·13
1·61619	1·62487	1·64598	42·21	40·43	42·53	40·70	1·02	1·08	− 1·78	− 1·83	+ 0·06
1·61894	1·62789	1·64936	44·96	43·30	45·31	43·71	1·11	1·28	− 1·66	− 1·60	+ 0·17
1·62302	1·63212	1·65428	55·10	53·74	55·62	54·10	1·68	1·97	− 1·36	− 1·52	+ 0·29
1·62212	1·63098	1·65262	47·71	45·98	48·08	46·29	1·21	1·29	− 1·73	− 1·79	+ 0·08
·52530	1·53135	1·54485	30·38	31·35	30·62	31·66	0·76	0·98	+ 0·97	+ 1·04	+ 0·22
·59522	1·60331	1·62342		31·12		31·37		0·89	+ 0·74	+ 0·75	+ 0·13
·60879	1·61703	1·63811	35·22	35·98	35·49	36·22	0·84	0·98	+ 0·76	+ 0·73	+ 0·14
·52538	1·53129	1·54478	38·73	38·81	39·02	39·17	0·90	1·21	+ 0·08	+ 0·15	+ 0·31
·61179	1·62015	—	39·21	38·83	39·52	39·06	0·93	—	− 0·38	− 0·46	
·61536	1·62398	1·64572	39·21	38·85	39·52	39·18	0·93	1·20	− 0·36	− 0·34	+ 0·27
·61340	1·62203	1·64336	39·21	38·71	39·52	39·03	0·93	1·14	− 0·50	− 0·49	+ 0·21
·60474	1·61324	1·63410	33·82	33·79	34·09	34·12	0·81	0·99	− 0·03	+ 0·03	+ 0·18
·60466	1·61311	1·63408		33·88		34·19		0·98	+ 0·06	+ 0·10	+ 0·17
·61268	1·62131		34·06	33·74	34·34	34·03	0·82		− 0·32	− 0·31	
·61223	1·62077	1·64238		33·81		34·06		0·98	− 0·25	− 0·28	+ 0·16
·50612	1·51111	1·52220	40·37	40·01	40·66	40·35	0·91	1·07	− 0·36	− 0·31	+ 0·16
·49732	1·50198	1·51274	40·37	39·95	40·66	40·27	0·91	1·05	− 0·42	− 0·39	+ 0·14
·59531	1·60349	1·62355		39·81		40·08		1·07	− 0·56	− 0·58	+ 0·16
·49478	1·49906	1·50857	55·80	55·96	56·17	56·37	1·14	1·32	+ 0·16	+ 0·20	+ 0·18

ABIN und RJASANZEW, Chem. Ztrblt. **1916**, II, 228, 230. [3]) TSCHITSCHIBABIN und JEGOROW, 923, III, 1021. [5]) MAGIDSON und MENSCHIKOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 116. 1925. A BASTIDE, Chem. Ztrblt. **1927**, II, 2198. [8]) DOHRN und DIEDRICH, Lieb. Ann. **494**, 298, horpentabromid auf 3,5-Dichlor-4-pyridon. Smp. 82°. [10]) DOHRN und DIEDRICH, Privat- 08·5°. [11]) VAN SCHERPENZEEL, Rec. Trav. chim. **16**, 113. 1897. [12]) KNUDSEN, Ber.) RÄTH und SCHIFFMANN, Lieb. Ann. **487**, 128ff. 1931. [15]) ENGLER, Ber. Dtsch. chem. er. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1788. 1894. — $Sdp._{15}$ 180°.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
5	2-Oxypyridin-5-carbonsäure-äthylester[1]	$C_8H_9O'O^{<}O''\,C{-}N{=}C\,F_2$	167·08	13·385	18·6	1·1178
				6·971	18·8	1·1066
6	2-Äthoxypyridin-5-carbonsäure-methylester	$C_9H_{11}O_2^{<}O''\,C{-}N{=}C\,F_2$	181·10	16·977	18·2	1·1041
7	4-Oxypyridin-2, 6-dicarbonsäure-diäthylester	$C_{11}H_{13}O'O_2^{<}O_2''\,C{-}N{=}C\,F_2$	239·12	16·865	18·9	·1215
8	3, 5-Dijod-4-oxypyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester[2]	$C_{11}H_{11}O'O_2^{<}O_2''\,C{-}N{=}C\,J_2\,F_2$	490·94	21·779	17·5	1·2304
9	3, 5-Dijod-4-methoxypyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester[2]	$C_{12}H_{13}O_3^{<}O_2''\,C{-}N{=}C\,J_2\,F_2$	504·96	17·532	18·9	1·1890
10	3, 5-Dijod-*N*-methyl-4-pyridin-2, 6-dicarbonsäurediäthylester[3]	$C_{12}H_{13}O^{<}O_3''\,N^{III}\,J_2\,F_2$	504·96	14·805	18·0	1·1767
11	2-Methoxypyridin[4]	$C_6H_7O^{<}\,C{-}N{=}C\,F_2$	109·07	100	20·2	1·0457
12	*N*-Methyl-2-pyridon[5]	$C_6H_7O''\,N^{III}\,F_2$	109·07	100	20·8	1·1293
				100	17·7	1·1321
13	Salicylsäuremethylester	$C_8H_8O'O^{<}O''\,F_3$	152·06	23·797	19·3	1·1149
14	Salicylsäureäthylester	$C_9H_{10}O'O^{<}O''\,F_3$	166·08	21·739	18·3	1·1059
15	*p*-Oxybenzoesäuremethylester	$C_8H_8O'O^{<}O''\,F_3$	152·06	16·457	18·8	1·1186
16	*p*-Oxybenzoesäureäthylester	$C_9H_{10}O'O^{<}O''\,F_3$	166·08	18·641	18·6	1·1121

am Sauerstoff haftet, geht aus seiner, durch die folgenden Formeln skizzierten, Darstellungsweise hervor:

$$C_5H_3N\left<{Cl \atop NO_2}\right. \rightarrow C_5H_3N\left<{OC_2H_5 \atop NO_2}\right. \rightarrow C_5H_3N\left<{OC_2H_5 \atop NH_2}\right.$$

$$\rightarrow C_5H_3N\left<{OC_2H_5 \atop CN}\right. \rightarrow C_5H_3N\left<{OC_2H_5 \atop CO_2H}\right. \rightarrow C_5H_3N\left<{OC_2H_5 \atop CO_2CH_3}\right.$$

Der Körper schmilzt bei 54°.

Erwähnt sei noch, dass der Chelidamsäurediäthylester, der bisher nur als farbloser, nicht erstarrender Sirup bekannt war[6]), von den genannten Herren durch Behandlung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure als kristallisierte Substanz vom Smp. 125° gewonnen

[1]) Mills und Widdows, J. chem. Soc. London **93**, 1381. 1908. [2]) Dohrn und Diedrich, Lieb. Ann. **494**, 289ff. 1932. [3]) Dohrn und Diedrich, Privatmitteilung. — Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf den Ester Nr. 8. Smp. 119°. [4]) Späth und Koller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 884. 1923. Grave, J. Am. chem. Soc. **46**, 1466. 1924. — Sdp. 140° bis 141°. [5]) Decker, J. pr. Ch. (2) **47**, 29. 1893. [6]) H. Meyer, Monatsh. Ch. **24**, 204. 1903.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$
·61348	1·62237	1·64471	41·89	42·97	42·19	43·39	0·92	1·93	+ 1·08	+ 1·20	+ 1·01
·61572	1·62466	1·64678		43·09		43·44		1·89	+ 1·20	+ 1·25	+ 0·97
·60030	1.60836	1·62924	46·60	47·32	46·92	47·74	0·99	1·49	+ 0·72	+ 0·82	+ 0·50
·60556	1·61395	1·63464	57·32	58·13	57·70	58·75	1·15	1·70	+ 0·81	+ 1·05	+ 0·55
·62617	1·63515	1·65745	82·65	84·59	83·30	85·32	2·07	3·04	+ 1·94	+ 2·02	+ 0·97
·61787	1·62669	1·64826	87·37	88·47	88·03	89·18	2·15	2·83	+ 1·10	+ 1·15	+ 0·68
·62035	1·62956	1·65140	86·69	88·87	87·34	89·99	2·16	3·23	+ 2·18	+ 2·65	+ 1·07
·49868	1·50353	1·51554	31·16	30·61	31·42	30·86	0·76	0·87	− 0·55	− 0·56	+ 0·11
·56090	1·56833	1·58811	30·49	31·27	30·72	31·61	0·78	1·24	+ 0·78	+ 0·89	+ 0·46
·56146	1·56897	1·58869		31·22		31·56		1·23	+ 0·73	+ 0·84	+ 0·45
·59830	1·60647	1·62751	38·45	39·72	38·72	40·05	0·87	1·40	+ 1·27	+ 1·33	+ 0·53
·59766	1·60587	1·62657	43·05	44·06	43·34	44·53	0·94	1·56	+ 1·01	+ 1·19	+ 0·62
·61169	1·62019	1·64198	38·45	39·92	38·72	40·25	0·87	1·38	+ 1·47	+ 1·53	+ 0·51
·60737	1·61576	1·63677	43·05	44·61	43·34	45·09	0·94	1·46	+ 1·56	+ 1·75	+ 0·52

wurde. Er liess sich in die wasserhaltige Form überführen, die in Übereinstimmung mit der Beobachtung von LERCH[1]) bei 80° bis 81° schmolz.

Zusammenfassung.

Halogene vermindern, ähnlich wie Alkyle, die spezifischen Depressionen des Pyridins. Jod hat in dieser Beziehung den stärksten Einfluss.

Die Gruppen $-CO_2R$, $-CO \cdot R$ und $-CHO$ wirken durch Bildung aktiver Konjugation, wie in der Reihe des Benzols, auch in der Pyridingruppe exaltierend. Dieser Einfluss nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu.

Wie die spezifischen Exaltationen von Benzolderivaten mit einer aktiven Konjugation durch den Eintritt von Chlor in den Kern herabgedrückt werden, geschieht dies auch bei entsprechenden Pyridinverbindungen.

Die spektrochemische Unterscheidung von Oxypyridinen und Pyridonen ist nicht in allen Fällen mit Sicherheit möglich.

[1]) LERCH, Monatsh. Ch. 5, 389. 1884.

Marburg, Chemisches Institut.

Über die Bedeutung der spezifischen Exaltation der Molrefraktion und Moldispersion.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 16. 1. 33.)

Die Ablehnung der spezifischen Exaltationen der Molrefraktion und Moldispersion durch E. Hückel wird als nicht gerechtfertigt erwiesen.

Gegen den vor etwa 20 Jahren in die Wissenschaft eingeführten Begriff der „spezifischen Exaltationen“ des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens hat sich soeben Erich Hückel[1]) gewandt, indem er aus theoretischen Gründen diesen Grössen eine Bedeutung für das Molekül abspricht. Hierzu darf zunächst bemerkt werden, dass, ebenso wie Dichte und Brechungsindices, auch der aus diesen Grössen gebildete Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ eine für chemische Verbindungen charakteristische Konstante ist und als „Refraktionskonstante“ oder „spezifisches Brechungsvermögen“ von den Physikern eingehend behandelt worden ist. Wie man seit langem bei der später aus jenem Begriff entwickelten „Molekularrefraktion“ gefundene Werte mit „theoretischen“ vergleicht, ist man grundsätzlich auch bei der spezifischen Refraktion hierzu berechtigt.

Wenn E. Hückel schreibt, dass die Einführung der spezifischen Exaltationen erfolgt sei, um gewisse Ungenauigkeiten herabzumindern, so ist dies nur zum Teil richtig. Allerdings wird ein Fehler in der Bestimmung der spezifischen Refraktion beim Übergang zur Molrefraktion je nach der Grösse des Molekulargewichts in verschiedenem Mass verstärkt, doch macht dies in der Regel praktisch nicht allzu viel aus, da bei reinen Substanzen die spezifische Refraktion sehr genau ermittelt werden kann. Ausschlaggebend war ein anderer Grund. Die gebräuchlichen Refraktionsäquivalente sind bekanntlich keine Konstanten in strengem Sinne des Wortes, sondern sie stellen Mittelwerte dar, die aus einem grösseren oder kleinerem Beobachtungsmaterial nach bestimmten Verfahren abgeleitet sind. Dies gilt besonders für die Werte, die für die Gruppe CH_2 und die Atome C und H im Gebrauch sind, d. h. für die Werte, die für die Berechnung aller weiteren

1) Erich Hückel, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 67. 1932.

Refraktionsäquivalente die Grundlage bilden. Die Inkonstanz des Äquivalents für CH_2 kommt vor allem darin zum Ausdruck, dass in homologen Reihen die Molrefraktion meist etwas stärker wächst, als der Zunahme des Molekulargewichts entspricht, und sich dadurch wachsende Überschüsse der gefundenen Molrefraktion über die mit Hilfe der LORENTZ-LORENZschen Formel berechnete ergeben. Es können daher bei hochmolekularen Paraffinen, Alkoholen, Ketonen, Fettsäuren und deren Estern usw. recht merkliche Exaltationen auftreten, obwohl in den Molekülen dieser Verbindungen „exaltierende" Bestandteile fehlen. Die Exaltationen eines Körpers mit irgendeinem konjugierten System setzen sich somit zusammen aus der Wirkung dieses Systems und dem Einfluss der Molekulargrösse. Eine reinliche Scheidung der beiden Komponenten ist nicht möglich, da nach den bisher vorliegenden Beobachtungen in den verschiedenen homologen Reihen die Refraktionsüberschüsse ungleich rasch wachsen.

Es ist klar, dass hierdurch die Verwertung spektrochemischer Daten für die Zwecke der Strukturchemie nicht nur beeinträchtigt, sondern oft genug gänzlich verhindert wird. Die Schwierigkeiten verschwinden jedoch, sobald man von der molekularen zur spezifischen Refraktion übergeht, denn dann ergibt sich, dass bestimmten strukturellen Systemen innerhalb gewisser Grenzen gleichbleibende Exaltationen entsprechen. Dies ist nicht, wie es nach E. HÜCKELS Darlegungen scheinen könnte, eine Ausnahmeerscheinung, der man nur in vereinzelten Reihen begegnet, sondern eine allgemeine Regel. Schon in unseren ersten Arbeiten konnten EISENLOHR und ich Tabellen von Normalwerten der spezifischen Exaltationen für eine grössere Zahl von Verbindungstypen aufstellen[1]). Seitdem hat man diese Zahlen verbessert und ergänzt, vor allem aber für zahlreiche weitere Systeme, namentlich iso- und heterocyclische Körpergruppen, „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen ermittelt[2]). Nur mit Hilfe dieser Zahlen war es möglich, in die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Struktur und spektrochemischem Verhalten tiefer einzudringen und der spektrochemischen Methode der Konstitutionsermittlung den Grad von Feinheit und Sicherheit zu verleihen, den sie heute besitzt. Dies im einzelnen darzulegen, ist an dieser Stelle nicht möglich.

---

1) J. pr. Ch. (2) **82**, 177. 1910. **84**, 29. 1911.

2) Die Angaben sind in einer grossen Zahl von Mitteilungen zerstreut, so dass es für Forscher, die diesem Arbeitsgebiet ferner stehen, schwer ist, einen Überblick zu gewinnen. Eine zusammenfassende Darstellung ist geplant.

Zweck der praktischen Spektrochemie ist in erster Linie, den Bedürfnissen des Forschers auf dem Gebiet der organischen Chemie zu dienen; sie hat sich daher in der Darstellung ihrer Ergebnisse diesem Zweck nach Möglichkeit anzupassen[1]). Selbst wenn theoretische Bedenken gegen die Benutzung von „spezifischen Exaltationen" beständen, müssten sie gegenüber dem, was diese Grössen praktisch leisten, zurücktreten. In Wirklichkeit wird jedoch der Einwand E. Hückels durch die Tatsachen widerlegt, denn wenn regelmässig in homologen Reihen von Körpern mit optischen Exaltationen die Überschüsse des spezifischen Brechungsvermögens annähernd konstant bleiben, die des molekularen dagegen meist wachsen, so folgt daraus im Gegensatz zu Hückels Ansicht, dass die Höhe der spezifischen Exaltationen für die in den Molekülen der betreffenden Verbindungen wirksame Gruppe charakteristisch ist, während in den anderen Exaltationen noch ein zweiter Faktor steckt.

Die spezifischen Exaltationen stellen somit gewissermassen ein physikalisches Gruppenreagens dar, und hierin liegt ihre grosse Bedeutung. Wie man z. B. an der Eisenchloridreaktion ein Enol erkennt, zur Identifizierung der jeweils vorliegenden Verbindung jedoch weiterer Merkmale bedarf, so gestatten die spezifischen Exaltationen die Einordnung eines Körpers in gewisse Gruppen und Untergruppen, während die Überschüsse der molekularen Refraktion seine individuelle Eigenart zum Ausdruck bringen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass für manche Zwecke die Exaltationen der Molrefraktion ebenso gut oder sogar besser verwendet werden können wie die spezifischen Exaltationen, beispielsweise bei der Vergleichung von Ortsisomeren, doch kann dies hier nicht näher auseinandergesetzt werden. Ebenso kann hier nicht auf vereinzelte Ausnahmen von den Regeln eingegangen werden.

Was die Exaltationen der spezifischen Moldispersion betrifft, so haben Eisenlohr und ich nur in zwei unserer frühesten Arbeiten[2]) unmittelbare Zahlenwerte für sie mitgeteilt. Später wurden aus den seinerzeit dargelegten Gründen[3]) die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen ausschliesslich in Prozentzahlen wiedergegeben. Hierbei

[1]) Über die verschiedenen Verfahren und den empirischen Charakter der Spektrochemie habe ich mich an anderer Stelle (Rec. Trav. chim. **45**, 307. 1926) etwas ausführlicher geäussert. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 806. 1910. J. pr. Ch. (2) **82**, 65. 1910. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 811. 1910. J. pr. Ch. (2) **84**, 3. 1911.

macht es aber keinen Unterschied, ob man von der spezifischen oder molekularen Dispersion ausgeht, denn beide Rechenweisen führen zu identischen Werten[1]). Lediglich der äusseren Gleichheit wegen hat man diese Zahlen, weil sie neben die Exaltationen der spezifischen Refraktion treten, nicht als EM-Werte, sondern gleichfalls als $E\Sigma$-Werte bezeichnet.

Zusammenfassung.

Das spezifische Brechungsvermögen ist eine Konstante chemischer Verbindungen.

Die Überschüsse des gefundenen spezifischen Brechungsvermögens über das „theoretische", abgekürzt „spezifische Exaltationen" der Refraktion genannt, sind bei Verbindungen gleicher Struktur innerhalb gewisser Grenzen gleich. Man kann daher mit ihrer Hilfe Struktureigentümlichkeiten wie Konjugationen aller Art, Störungen von Konjugationen, Ringsysteme usw. erkennen.

Die Exaltationen der molekularen Refraktion beruhen auf der gemeinsamen Wirkung typischer Gruppen und der Molekulargrösse. Sie sind daher für die Zwecke der Konstitutionsermittlung nur in beschränktem Umfang verwendbar.

Die Exaltationen des Zerstreuungsvermögens werden zweckmässig in Prozenten des berechneten ausgedrückt. Es ist dabei gleichgültig, ob man der Rechnung die molekulare oder die spezifische Dispersion zugrunde legt, da die nach beiden Rechenweisen erhaltenen Zahlen identisch sind.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) **82**, 70. 1910.

Marburg, Chemisches Institut.

Physikalische Eigenschaften des Äthylamins.

Von

E. Pohland und **W. Mehl.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 33.)

Von reinem Äthylamin werden die Sättigungsdrucke, das spezifische Gewicht, die kritischen Daten, die Verdampfungswärme und die spezifische Wärme gemessen.

Die Additionsverbindungen, die die Alkali- und Erdalkalihalogenide mit Ammoniak bilden, haben seit einiger Zeit eine praktische Verwendung in periodisch wirkenden Absorptionskältemaschinen gefunden, um deren Entwicklung sich besonders R. PLANK und seine Mitarbeiter[1]) bemüht haben. Aus technischen Gründen erschien es wünschenswert, das Ammoniak in den oben bezeichneten Verbindungen durch organisches Amin (Methylamin, Äthylamin) zu ersetzen. Hierfür erwies es sich als notwendig, eine Reihe von bisher nur wenig oder gar nicht bekannten physikalischen Daten des Äthylamins genau zu bestimmen.

Reindarstellung des Äthylamins.

Verwendet wurde ein „Merck"-Präparat, das nach Angabe der Firma weniger als 1% Verunreinigungen enthielt; als solche wurden vermutet: Ammoniak, Wasser, Di- und Triäthylamin. Zur Reinigung wurde die Substanz einer fraktionierten Destillation und Kondensation im Hochvakuum in einer Apparatur nach A. STOCK[2]) unterworfen; eine einfache Fetthahnapparatur konnte wegen des grossen Fettlösevermögens des Äthylamins nicht verwendet werden. Um Badtemperaturen für die Fraktionierung festlegen zu können, wurden orientierende Sättigungsdrucke vom Di- und Triäthylamin (Mittelfraktionen mehrfach destillierter Präparate) gemessen, die in den folgenden Tabellen wiedergegeben werden.

[1]) R. PLANK und L. VAHL, Forschg. Geb. Ing.-Wes. (A) **2**, 11. 1931 (V. D. I.-Verlag), dort Literaturübersicht. [2]) A. STOCK und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 989. 1917. (A) **54**, 142. 1921.

Diäthylamin (Schmelzpunkt, gemessen −50·0°).

t^0 C	−41·1	−28·9	−12·4	0·0	11·6	20·7
T^0 K	232·1	244·3	260·8	273·2	284·8	293·9
p mm gem.	5·9	12·8	35·1	70·0	127·3	194·4
p mm ber.	5·5	12·8	35·5	70·5	126·5	194·1

Triäthylamin (Schmelzpunkt, gemessen −114·6°)[1].

t^0 C	−14·8	0·0	1·7	7·2	11·9	20·4
T^0 K	258·4	273·2	274·9	280·4	285·1	293·6
p mm gem.	9·0	21·6	23·6	31·6	40·8	63·7
p mm ber.	8·8	21·4	23·6	32·3	40·9	63·0

Die berechneten Werte wurden aus folgenden Tensionsgleichungen ermittelt:

$$\text{Diäthylamin} \quad \log p = 8{\cdot}103 - \frac{1709}{T}\cdot$$

$$\text{Triäthylamin} \quad \log p = 8{\cdot}059 - \frac{1838}{T}\cdot$$

Wie weitere Vorversuche ergaben, lässt sich Wasser, Di- und Triäthylamin in auf −70° gekühlten Vorlagen zurückhalten, Äthylamin bei −110° kondensieren, während Ammoniak eine −110°-Vorlage noch passiert. Aus einer selbst bereiteten Mischung von etwa 96% Mono-, 2% Di-, 2% Triäthylamin, etwas Ammoniak und Wasser liess sich durch viermaliges Fraktionieren reines Monoäthylamin wieder isolieren; die Reinheitsprüfung erfolgte durch Bestimmung der 0°-Tensionen einer Reihe von Fraktionsanteilen, es ist $p_0 = 369{\cdot}9 \pm 0{\cdot}3$ mm.

Sättigungsdrucke des Äthylamins[2].

Zur Temperaturmessung im gut durchgerührten Kryostaten wurden von −60° bis −30° Tensionsthermometer nach STOCK[3]), oberhalb −30° geeichte Quecksilberthermometer verwendet. Die Druckablesung erfolgte an einer mit einem Präzisionskathetometer geeichten Spiegelmesslatte; die Drucke wurden auf 0° reduziert. Aus Messreihen an verschiedenen Fraktionen seien die folgenden Werte wiedergegeben:

---

1) Für Dampfdrucke oberhalb 10° siehe R. T. LATTEY, J. chem. Soc. London 91, 1971. 1907. 2) Ausführliche Versuchsbeschreibungen mit apparativen Einzelheiten enthält die Dissertation W. MEHL, Technische Hochschule zu Karlsruhe i. B. 1933. 3) A. STOCK, E. POHLAND und W. SIECKE, Z. Elektrochem. 29, 354. 1923.

t° C	T° K	p mm gem.	p mm ber.
$-\,61{\cdot}2_9$	$211{\cdot}9_1$	7·4	$7{\cdot}5_1$
$-\,53{\cdot}8_4$	$219{\cdot}3_6$	13·8	$13{\cdot}8_0$
$-\,45{\cdot}2_3$	$227{\cdot}9_7$	26·3	$26{\cdot}3_5$
$-\,34{\cdot}2_7$	$238{\cdot}9_3$	55·6	$55{\cdot}5_7$
$-\,29{\cdot}7_9$	$243{\cdot}4_1$	74·3	$73{\cdot}7_2$
$-\,22{\cdot}8_9$	$250{\cdot}3_1$	111·2	$111{\cdot}3_8$
$-\,17{\cdot}8_9$	$255{\cdot}3_1$	147·8	$147{\cdot}7_3$
$-\,13{\cdot}9_5$	$259{\cdot}2_5$	183·0	$183{\cdot}0_4$
$-\,9{\cdot}2_5$	$263{\cdot}9_5$	234·9	$233{\cdot}8_4$
$-\,5{\cdot}6_3$	$265{\cdot}5_7$	281·8	$280{\cdot}8_5$
$+\,0{\cdot}2_7$	$273{\cdot}4_7$	374·4	$372{\cdot}7_3$
$5{\cdot}7_6$	$278{\cdot}9_6$	481·3	$479{\cdot}4_5$
$10{\cdot}6_4$	$283{\cdot}8_4$	594·8	$593{\cdot}7_4$
$16{\cdot}2_4$	$289{\cdot}4_4$	750·5	$750{\cdot}9_4$
$21{\cdot}6_2$	$294{\cdot}8_2$	928·8	$929{\cdot}4_0$
$23{\cdot}8_1$	$297{\cdot}0_1$	1011·3	1014·1 [1]

Die Berechnung der Drucke erfolgte nach der empirischen Gleichung

$$\log p_{mm} = 21{\cdot}5535 - \frac{2093{\cdot}686}{T} - 4{\cdot}61703 \log T - 2{\cdot}74 \cdot 10^{-4}\, T.$$

Den normalen Siedepunkt interpolieren wir zu $16{\cdot}5_1^\circ$, TIMMERMANNS[2]) gibt $16{\cdot}5_5^\circ$ an.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz in einem an die Apparatur angeblasenen dünnwandigen Röhrchen verfestigt und das Auftauen durch den Sichtstreifen des die Kühlflüssigkeit enthaltenden DEWAR-Gefässes beobachtet. Der Schmelzpunkt ergab sich zu $-81{\cdot}0^\circ$ (nach TIMMERMANNS[3]) $-80{\cdot}5_5^\circ$).

Spezifisches Gewicht.

Zur Bestimmung wurden durch Auswägen mit Quecksilber geeichte Pyknometer benutzt, die sich durch Normalschliffe an die Apparatur ansetzen liessen. Beim Einbringen der Substanz war gleichzeitiges Kondensieren von Quecksilber sorgfältig vermieden worden. Das Pyknometer wurde abgeschmolzen und sein Gewicht unter Berücksichtigung des Schliffreststückes bestimmt. Die Volumenänderung der Substanz bei Temperatursteigerung wurde in einer kalibrierten Kapillare beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Gewichts lässt sich im Bereich von -70° bis $+20^\circ$ C durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$s_{g/cm^3} = 0{\cdot}9763 - 0{\cdot}8478 \cdot 10^{-3}\, T - 0{\cdot}518 \cdot 10^{-6}\, T^2.$$

[1]) Im Gebiet oberhalb des Siedepunktes vgl. mit den Messungen von A. BERTHOUD (J. Chim. physique 15, 3. 1917), die etwa 1% unter den unserigen liegen.
[2]) J. TIMMERMANNS, Bl. Soc. chim. Belg. 24, 244. 1910. [3]) J. TIMMERMANNS, Bl. Soc. chim. Belg. 27, 334. 1913.

t° C	T° *K*	*s* gem.	*s* ber.
$-72{\cdot}6_5$	$200{\cdot}5_5$	0·7854	0·7855
$-59{\cdot}0_4$	$214{\cdot}1_6$	0·7705	0·7709
$-49{\cdot}5_5$	$223{\cdot}6_5$	0·7610	0·7608
$-38{\cdot}1_2$	$235{\cdot}0_8$	0·7489	0·7484
$-23{\cdot}8_1$	$249{\cdot}3_9$	0·7330	0·7327
$-10{\cdot}7_6$	$262{\cdot}4_4$	0·7186	0·7181
0·0	273·2	0·7059	0·7060
$10{\cdot}1_0$	$283{\cdot}3_0$	0·6949	0·6945
$19{\cdot}4_0$	$292{\cdot}6_0$	0·6837	0·6839

Das spezifische Gewicht der festen Substanz wurde so bestimmt, dass das Amin in einem kalibrierten Röhrchen durch langsames Kühlen von unten her zum blasenfreien Erstarren gebracht wurde, es wurde beim Schmelzpunkt $s_{\text{fest}} = 0{\cdot}898$ gefunden.

Aus dem Molekulargewicht $M = 45{\cdot}06$ und den spezifischen Gewichten

$$s_{\text{fest}} = 0{\cdot}898; \quad s_{-81{\cdot}0} = 0{\cdot}7942; \quad s_{16{\cdot}5} = 0{\cdot}6872$$

errechnen sich die Molekularvolumina

$$MV_{\text{fest}} = 50{\cdot}2 \qquad MV_{\text{fl. Smp.}} = 56{\cdot}74 \qquad MV_{\text{fl. Sdp.}} = 65{\cdot}57.$$

Der Quotient $\frac{MV_{\text{fest}}}{MV_{\text{fl. Smp.}}}$ wird 0·88, aus diesem Wert kann man nach W. KLEMM[1]) ein Molekülgitter für das Amin erwarten.

Der Moleküldurchmesser lässt sich aus der wirklichen Masse (Molekulargewicht und Masse des Wasserstoffatoms) und dem spezifischen Gewicht der festen Substanz zu 5·41 Å ermitteln.

SUGDENS[2]) Parachor $\left(P = \frac{M}{D-d}\cdot\gamma^{1/4}\right)$ wird unter Benutzung der von JAEGER[3]) gemessenen Oberflächenspannung für $t = 16{\cdot}5^\circ$ zu 138·9; durch Summation der Atomparachore (nach MUMFORD und PHILIPPS[4])) berechnet sich in guter Übereinstimmung ein Wert von 137·9.

Dampfdichten und kritische Daten.

Zur Messung der Dichten des gesättigten Dampfes unterhalb der Siedetemperatur wurde folgende Versuchsanordnung benutzt. Ein durch einen Hahn verschliessbarer, ausgemessener Kolben war durch kurze Rohrstücke mit einem Manometer und mit einem Aufbewahrungsgefäss für die Flüssigkeit in Verbindung. Nach dem Evakuieren des

[1]) W. KLEMM, Z. anorg. Ch. **152**, 295 u. 311. 1926. [2]) S. SUGDEN, J. chem. Soc. London **125**, 1177. 1924. [3]) F. M. JAEGER, Z. anorg. Ch. **101**, 87. 1917. [4]) S. A. MUMFORD und J. W. C. PHILLIPS, J. chem. Soc. London **132**, 2112. 1929.

ganzen Systems destillierte man reine Substanz nach dem Aufbewahrungsgefäss, setzte dieses in ein Kältebad von genau gemessener Temperatur, den Kolben in ein solches von einer wenige Zehntelgrade höheren Temperatur und wartete die Einstellung des Sättigungsdruckes am Manometer ab. Nach dem Schliessen des Kolbens wurde die in ihm befindliche Aminmenge zur Wägung gebracht. Es wurden folgende spezifischen Gewichte gefunden:

$$\begin{array}{lll} \text{bei } t = -0{\cdot}1^\circ & d = 1{\cdot}0016 \text{ g/Liter} \\ t = 5{\cdot}0^\circ & d = 1{\cdot}2308 \quad ,, \\ t = 12{\cdot}15^\circ & d = 1{\cdot}6733 \quad ,, \end{array}$$

Das Litergewicht des ungesättigten Dampfes ergab sich im Mittel aus drei Bestimmungen nach der Methode von DUMAS zu $d = 0{\cdot}9768$ g/Liter bei 20·0° und 390 mm, während sich aus dem idealen Litergewicht ($d = 2{\cdot}010$ g/Liter bei 0° und 760 mm) $d = 0{\cdot}9610$ ableitet.

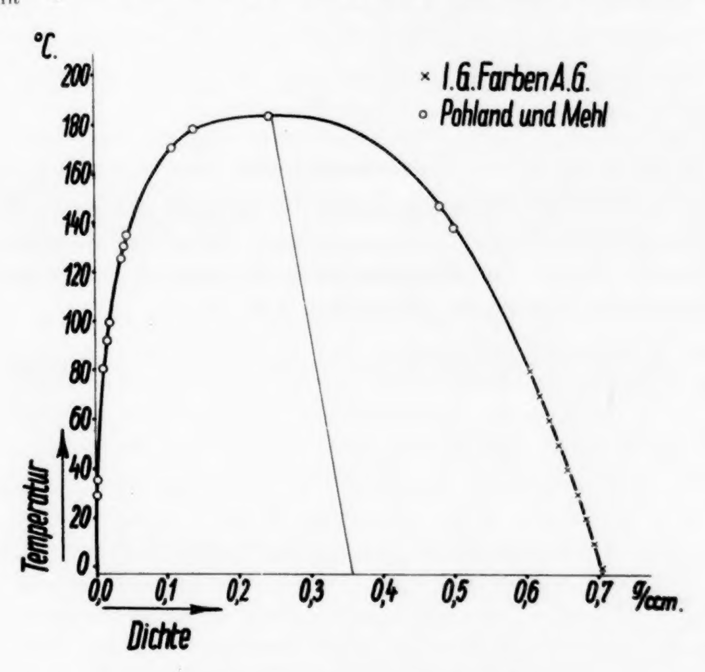
Die Dichten von gesättigtem Dampf oberhalb Siedetemperatur und die kritischen Daten wurden nach der Taupunktsmethode (CENTNERSZWER[1])) gemessen. In Abänderung seiner Versuchsanordnung eichten wir jedoch die Proberöhrchen durch Auswägen mit Quecksilber und füllten sie (wie früher die Pyknometer) durch Eindestillieren der Substanz im Hochvakuum. Die gemessenen Dichten der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase, s und d, sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Röhrchennummer	t°	$s_{fl.}$	d_{Dampf}
1	29·2	—	0·00309
2	35·3	—	0·00377
3	80·4	—	0·0118
4	92·0	—	0·0172
5	99·6	—	0·0211
6	125·4	—	0·0373
7	130·5	—	0·0420
8	134·9	—	0·0459
9	138·3	0·5007	—
10	147·2	0·4816	—
11	170·6	—	0·1072
12	178·1	—	0·1393
13	183·4	0·2434	

Aus den obigen Werten und einigen Werten von s der I.G.Farbenindustrie A.-G.[2]) wurde ein Diagramm (siehe Figur) gezeichnet, aus

[1]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. 49, 199. 1904, dort frühere Literatur.
[2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 206.

dessen gerader Mittellinie (nach MATHIAS[1])) die kritische Dichte 0·2483 bei der kritischen Temperatur 183·4° ermittelt wurden. BERTHOUD[2]) fand die kritische Temperatur zu 183·2°. Die Gleichung der Mittellinie lautet: $\frac{s+d}{2} = 0{\cdot}3535 - 0{\cdot}0005736\ t$. Die GULDBERGsche Regel, nach der $\frac{T_s}{T_{\text{krit.}}} = 0{\cdot}64$ sein soll, wird gut erfüllt, aus unseren Werten errechnet sich 0·635. Der Wert der EÖTVÖSschen Konstanten $k = \frac{MV^{2/3}\cdot\gamma}{T_{\text{krit}} - T}$ von 1·9 lässt auf eine geringe Assoziation schliessen.



Verdampfungs- und spezifische Wärme.

Aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur und aus den gemessenen Dichten der dampfförmigen und flüssigen Phase lässt sich nach CLAUSIUS-CLAPEYRON die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu

$$\lambda_s = 3{\cdot}18 \cdot 10^{-6} \cdot T_s\,(MV_D - MV_{\text{fl.}})\,\frac{dp}{dT} = 6{\cdot}53\ \text{kcal/Mol}$$

---

[1]) E. MATHIAS, Le point critique des corps purs, Paris 1904. [2]) A. BERTHOUD, J. Chim. physique 15, 3. 1917.

berechnen. GAUTIER[1]) fand auf calorimetrischem Wege (ohne nähere Temperaturangabe) 6·58 kcal/Mol.

Die TROUTONsche Konstante $\frac{\lambda_s}{T_s}$ wird 22·5.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Flüssigkeit wurde in ein Toluolcalorimeter eine mit Äthylamin gefüllte Ampulle eingebracht und der durch eine bestimmte, gemessene Menge zugeführter elektrischer Heizenergie hervorgerufene Temperatureffekt beobachtet. In gleicher Weise wurde die Temperaturänderung bei Gegenwart einer mit Wasser gefüllten und einer leeren Ampulle gemessen. Im Mittel aus fünf Bestimmungen dieser Art, bei denen der Temperaturgang der Vor- und Nachperiode konstant war, ergab sich die spezifische Wärme

$$c = 31{\cdot}1 \text{ cal/Mol} \pm 0{\cdot}9.$$

Zusammenfassung.

Es wurden die Sättigungsdrucke des Monoäthylamins (und einige des Di- und des Triäthylamins) gemessen, ferner das spezifische Gewicht aller Phasen, die kritischen Daten, die Verdampfungswärme und die spezifische Wärme der Flüssigkeit bestimmt.

---

[1]) H. GAUTIER, Thèse de pharm. 1888, zitiert nach BERTHELOT, Thermochimie 2, 638. 1897.

Über die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen. I.

Von

Wilfried Heller und Hans Zocher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 33.)

Es wird gezeigt, dass das MAJORANA-Phänomen bei V_2O_5-Solen im Gegensatz zu den bisher weitaus am besten untersuchten Eisenoxydsolen im grundsätzlichen von einfachen Gesetzmässigkeiten beherrscht wird. Auch bei ihnen eintretende Komplikationen sind sekundärer Natur und können mit einer Strömungsorientierung der stäbchenförmigen V_2O_5-Kolloidteilchen, die sich der magnetischen überlagert, zum Teil auch mit einer Elastizität der Sole erklärt werden.

Das Vanadinpentoxydsol.

Das von MAJORANA[1]) entdeckte und nach ihm benannte, aber erst von SCHMAUSS[2]) als Effekt im Feld orientierter Kolloidteilchen erkannte Phänomen der magneto-optischen Anisotropie geeigneter kolloider Lösungen wurde seit seiner Auffindung überwiegend an Eisenoxydsolen studiert. (Es war dies wohl die Folge der in der Regel weit stärkeren magneto-optischen Aktivität dieser Sole gegenüber anderen.) Leider tritt bei ihnen, wie besonders die bisher eingehendste Arbeit von COTTON und MOUTON[3]) gezeigt hat, das Phänomen in scheinbar undurchsichtig verwickelter Form in Erscheinung, so dass für eine Reihe prinzipiell wichtiger Punkte eine eindeutige Aussage bisher nicht möglich war, vor allem „sowohl bezüglich des Vorzeichens der Doppelbrechung als ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke“ (W. VOIGT). Als Grund der Unregelmässigkeiten sah man allgemein in erster Linie das in manchen Eisenoxydsolen mögliche gleichzeitige Vorhandensein chemisch oder physikalisch verschiedener Teilchen an[4]).

---

[1]) QU. MAJORANA, Atti Linc., Serie 5 (1) **11**, 374, 463, 531. 1902. Serie 5 (2) **11**, 90, 139. 1902. C. r. **135**, 159, 235. 1902. Physikal. Z. **4**, 145. 1902. [2]) A. SCHMAUSS, Ann. Physik **10**, 658. 1903. **12**, 180. 1903. [3]) A. COTTON und H. MOUTON, Ann. Chim. et Physique (8) **11**, 145, 289. 1907. [4]) Eine durch J. BOEHMS röntgenographische Untersuchungen scheinbar wesentlich gestützte Annahme (Z. anorg. Ch. **149**, 203. 1925).

Bei V_2O_5-Solen ist es dagegen so gut wie sicher, dass die disperse Phase chemisch und kristallographisch stets gleich ist und in beidem auch zeitlich im grundsätzlichen unveränderlich bleibt. Sie gehören zu den meist untersuchten und in Aufbau und Eigenschaften bestbekannten anorganischen Solen. Es sei nur auf die ausführlich chemisch-kolloidchemischen Untersuchungen von GESSNER[1]), die strömungsoptischen von FREUNDLICH und Mitarbeitern[2]) und die Taktosoluntersuchungen von ZOCHER[3]) hingewiesen. Diese gute Kenntnis der V_2O_5-Sole legte ihre Wahl nahe, wenn auch die Susceptibilität des V_2O_5 relativ gering ist ($\chi = 0{\cdot}86 \cdot 10^{-6}$)[4]), ähnlich gute Teilchenorientierung wie beim Eisenoxydsol also nicht zu erwarten war.

Die magneto-optische Anisotropie der V_2O_5-Sole wurde bereits von H. DIESSELHORST, H. FREUNDLICH und W. LEONHARDT[5]) aufgefunden, die sie auch gleichzeitig in Beziehung zur Strömungsanisotropie setzten, indem sie als das Gemeinsame und Wesentliche beider Effekte die Orientierung der anisotropen Kolloidteilchen erkannten. Weitere Angaben finden sich bei H. ZOCHER[6]). Einige quantitative Versuche führte später J. BJOERNSTÅHL[7]) aus, auf dessen Ergebnisse an den entsprechenden Stellen Bezug genommen wird.

Welche transversalen magneto-optischen Effekte sind möglich?

Die Vanadinpentoxyd-(Eisenoxyd-)Sole enthalten formanisotrope Teilchen, was schon allein aus ihrer Fähigkeit beim Fliessen anisotrop zu werden, hervorgeht, wofür ausgezeichnete Länglichkeit der Teilchen Vorbedingung ist. Starke Asymmetrie der Form bei völlig unbeeinflusst von äusseren Kräften gewachsenen Teilchen kann nur auf vektorielle Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit zurückgehen. Die formanisotropen Vanadinpentoxyd-(Eisenoxydsol-)Teilchen sind also zweifellos auch innerlich anisotrop.

Da sie nicht farblos sind und wegen ihrer kolloiden Dispersität Licht abbeugen, können bei magnetischer Orientierung drei verschie-

[1]) H. GESSNER, Kollch. Beih. **19**, 213. 1914. [2]) H. DIESSELHORST, H. FREUNDLICH und W. LEONHARDT, ELSTER-GEITEL-Festschrift, S. 453. 1915. H. DIESSELHORST und H. FREUNDLICH, Physikal. Z. **16**, 422. 1915. H. FREUNDLICH, F. STAPELFELDT und H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. **114**, 185. 1924. [3]) H. ZOCHER, Z. anorg. Ch. **147**, 91. 1925. H. ZOCHER und K. JACOBSOHN, Koll. Z. **41**, 220. 1927. Kollch. Beih. **28**, 169. 1929. [4]) E. WEDEKIND und C. HORST, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 262. 1912. [5]) H. DIESSELHORST, H. FREUNDLICH und W. LEONHARDT, loc. cit. [6]) H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. **98**, 311. 1921. [7]) Y. BJOERNSTÅHL, Exp. stud. on the accidental double refraction in colloids, S. 81, Diss., Upsala 1924.

dene Effekte auftreten: Doppelbrechung, Doppelabsorption (Dichroismus) und Doppelbeugung (Dityndallismus), von denen jeder in der Anisotropie der inneren Struktur, wie der Form seine Ursache haben kann.

Eine auftretende Elliptizität kann also zwei, eine Drehung vier verschiedene Gründe haben, da Dichroismus und Doppelbeugung im Effekt identisch sind, indem sie beide eine verschieden starke Schwächung der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien (bzw. zur optischen Achse) schwingenden Komponenten des elektrischen Vektors bewirken. Die Summe der beiden Effekte soll als „Doppelschwächung" bezeichnet werden.

Eine Absonderung des Dichroismus von der Doppelbeugung ist möglich anhand von Dispersionskurven, oder einfacher durch Auswahl eines Spektralgebiets als Untersuchungsbereich, bei dem die Absorption und damit der Dichroismus zu vernachlässigen ist. Indem die hier erörterten Versuche ausschliesslich in der Nähe dieses Absorptionsminimums (für Eisenoxyd wie $V_2O_5 \simeq 620\ \mu\mu$) ausgeführt wurden, ist demnach eine auftretende Drehung stärkeren Grads praktisch ohne weiteres als Doppelbeugungseffekt anzusehen. Bei proportionaler Veränderung von Doppelbrechung und Doppelschwächung infolge Veränderung irgendeiner Versuchsbedingung stellt sie dagegen mit grosser Wahrscheinlichkeit nur reinen Dichroismus dar. Solange die Absorption gering ist, dürfte Formdichroismus kaum merklich sein. Ist das Verhältnis $\frac{\text{Doppelbrechung}}{\text{Dichroismus}}$ einmal bestimmt, so wird in Fällen starker Doppelschwächung eine weitgehend quantitative Trennung des Dichroismus von der Doppelbeugung anhand der Grösse der Doppelbrechung möglich.

Eine Trennung der auf die anisotrope Form zurückgehenden Effekte von denen der inneren Anisotropie ist in rohem, aber für unsere Zwecke völlig genügendem Masse indirekt möglich. [Der einzige direkte Weg hierzu, entsprechende Veränderung des Brechungsindex des Dispersionsmittels nach AMBRONN[1]) ist hier nicht gangbar.] Eine Doppelbeugung ist zum grössten Teil als Formeffekt aufzufassen, da beide Brechungsindices der V_2O_5-Kriställchen (und auch der Eisenoxydsolteilchen) stark verschieden von dem des Dispersionsmittels sind. Starke Doppelbeugung lässt daher auf Vorhandensein von Formdoppelbrechung, ihr Anstieg bei annähernd gleichbleibender Dispersität der

[1]) H. AMBRONN, Koll. Z. **6**, 222. 1910. Ferner O. WIENER, Ber. Sächs. Ges. **32**, 1912.

Teilchen auf deren symbate Veränderung schliessen. Da weiterhin die Formdoppelbrechung nur mässig gross sein kann, lässt sich eine Reihe weiterer spezieller Folgerungen ziehen. Man wird z. B. bei grosser Doppelbeugung und gleichzeitig relativ kleiner Doppelbrechung behaupten dürfen, dass die Formdoppelbrechung wesentlich an der Gesamtdoppelbrechung beteiligt ist. Bei fehlender Doppelbeugung ist eine Trennung des Gesamteffekts nicht möglich (für unsere Zwecke auch nicht nötig).

Diese Überlegungen geben die Möglichkeit, aus den beobachteten magneto-optischen Effekten annäherungsweise Schlüsse zu ziehen auf Form- und Grössenänderungen der Primärteilchen. Besonders wichtig sind Folgerungen aus ihnen bezüglich Form und Formänderungen von Aggregaten und der Lagerung (Ordnung) der Primärteilchen in diesen. (Es wird dies vor allem eine spätere Mitteilung über Eisenoxydsole an anderer Stelle zeigen.)

Schmauss interpretierte die magnetische Doppelbrechung ausschliesslich als Effekt der anisotropen Form der Kolloidteilchen, die er als innerlich isotrop ansah. Cotton und Mouton erkannten, dass auch eine Eigendoppelbrechung vorhanden sein muss, was für die Anschauungen von der inneren Struktur der Kolloide von fundamentaler Bedeutung wurde. Ihre Erkenntnis blieb aber noch ohne Berücksichtigung bei ihrer Auswertung der magneto-optischen Beobachtungen. Auf die Notwendigkeit von Doppelbeugung bei formanisotropen Kolloidteilchen wies erst Zocher[1]) hin. Unsere Ergebnisse bringen die experimentelle Bestätigung ihrer Wichtigkeit.

Bemerkungen zur Apparatur[2]).

Der Elektromagnet lieferte bei dem fast stets benutzten Polabstand von 8 mm eine maximale Feldstärke von etwas über 28000 (bei dem selten verwandten von 6 mm nahezu 36000) Gauss. Die Regulierbarkeit des mit Ausnahme der höchsten Feldstärken durch entsprechende Vorkehrungen beliebig lange konstant zu haltenden Feldes stieg durch entsprechende Schaltung von minimal 60 Gauss oberhalb 22000 bis auf optimal 6 Gauss unterhalb 2000 Gauss (vernichtbare Remanenz etwa 200 Gauss). In den Figuren ist grossenteils die Abhängigkeit der Anisotropie von der Ampere- statt der Gausszahl angegeben, da hiermit eine willkommene Auseinanderziehung der höheren Felder erzielt wird. Es treten bei solcher Darstellung erfahrungsgemäss kleinere Unterschiede zwischen verschiedenen Solen oft weit besser zutage. Durch Fig. 1 wird eine Umrechnung auf die Feldstärke $\mathfrak{H}$ ermöglicht.

Die optische Anordnung setzte sich längs des 3 m langen Lichtweges, abgesehen von Blenden und Linsen, im wesentlichen zusammen aus: Wolframpunktlampe, Doppelprismenmonochromator von optimal 3 bis 5 $\mu\mu$ Spektralreinheit (die

1) H. Zocher, Koll. Z. **37**, 336. 1925. 2) Auf Einzelheiten der Apparatur sowie insbesondere der Methodik wird in einer Mitteilung über Eisenoxydsole an anderer Stelle näher eingegangen werden.

hier beschriebenen Untersuchungen beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf 620 $\mu\mu$), Polarisator, Küvette, $\frac{\lambda}{12}$ $\left(\text{bisweilen } \frac{\lambda}{24}, \frac{\lambda}{6}\right)$-Glimmerkompensator, einem Drehungshalbschatten, einem sehr empfindlichen Elliptizitätshalbschatten besonderer Konstruktion (Grenze der Nachweisbarkeit $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}\,\lambda$ Gangdifferenz) und einem als Fernrohr gebauten Okular mit leicht auswechselbarer Scharfeinstellung von Drehungs- und Elliptizitätshalbschatten. In der praktisch doppelbrechungsfreien, in drei Richtungen drehbaren Küvette ($d = 2{\cdot}81$, manchmal 4·71 mm) wurde zur Erzielung maximaler Intensität ein nur 1·5 mm breites Bild des Monochromatoraustrittsspalts und der Lichtquelle entworfen.

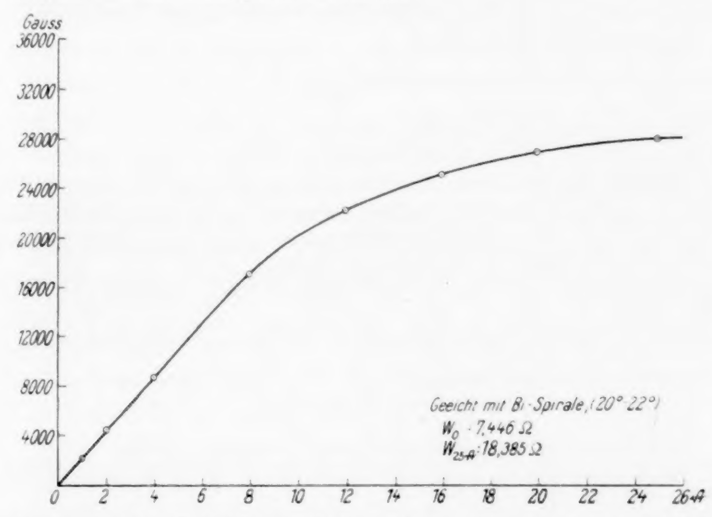


Fig. 1. Anstieg der Feldstärke mit dem Erregerstrom für 8 mm Polabstand.

Die Versuchstemperatur konnte mit Hilfe eines potentiometrisch geschalteten Thermoelements im Sol selbst, in der luftdicht verschlossenen Küvette auf $^1/_{60}{}^\circ$ kontrolliert und auf $^1/_{30}{}^\circ$ genau gemessen, durch entsprechende Anordnungen zwischen 5° und 40° beliebig variiert, ausserdem trotz der starken Wärmestrahlung der Magnetspulen beliebig lange innerhalb maximal $^1/_{40}{}^\circ$ (nur in Fällen besonders hoher Temperaturempfindlichkeit der Effekte wurde diese optimale Bedingung eingehalten) konstant gehalten werden.

Der Ausbau der Apparatur in Richtung weitgehender Präzision war weniger wegen der V_2O_5-Sole, als in Anbetracht der beobachteten teilweise sehr starken Anisotropieänderung mit steigendem Feld und insbesondere der Temperatur, sowie der manchmal sehr geringen Effekte bei den Eisenoxydsolen unerlässlich.

Bemerkungen zur Methodik.

Die Methodik glich im Prinzip der bereits von ZOCHER und JACOBY[1]) angegebenen. Abänderungen waren vor allem dadurch nötig, dass hier während einer

[1]) H. ZOCHER und F. C. JACOBY, Kollch. Beih. 24, 365. 1927.

Beobachtung weder eine Verdrehung des Objekts noch des Polarisators um die Achse des Lichtstrahls des letzteren wegen seiner zu grossen räumlichen Entfernung vom Beobachtungspunkt aus möglich war. Ausserdem erfolgte die Bestimmung von Doppelbrechung und Doppelschwächung nicht getrennt, da die zuletzt genannte gegenüber der Doppelbrechung meist relativ zu klein war, als dass eine solche einwandfrei durchführbar gewesen wäre. Die Doppelschwächung wurde vielmehr indirekt ermittelt. Schliesslich wurde bei grossen Doppelbrechungen der Polarisator unter einem kleineren Winkel als 45° zur Kraftlinienrichtung eingestellt, um möglichst empfindliche Kompensatoren beibehalten zu können.

Die Berechnung der Effekte erfolgte, wie in der zitierten Arbeit, an Hand von Ableitungen mit Hilfe der POINCARÉschen Kugel. Sie ergaben bei der in genannter Weise modifizierten Methodik für δ:

$$\sin \delta = \frac{\sin 2(\varkappa - \varrho) \cdot \sin \delta'}{\sin \xi},$$

wobei $\varkappa$ die zur Überführung des elliptischen Lichtes in lineares notwendige Drehung des Kompensators, ϱ die Analysatordrehung und δ' die eigene Gangdifferenz des Glimmerkompensators bedeuten. Die Trennung der durch das doppelschwächende Objekt hervorgerufenen Drehung des Lichts gegenüber der Polarisatorschwingungsrichtung (ϱ') von der, die aus der Zurückführung des elliptischen in lineares resultiert (ϱ''; $\varrho' \pm \varrho'' = \varrho$) erfordert die Kenntnis des Winkels ξ:

$$\cos \xi = \cos(SP - 2\varkappa) \cdot \cos 2(\varkappa - \varrho) - \sin(SP - 2\varkappa) \cdot \sin 2(\varkappa - \varrho) \cdot \cos \delta'.$$

($\frac{SP}{2}$ stellt den Winkel zwischen Kraftlinien und Polarisatorschwingungsrichtung dar).

Damit ergibt sich die Drehung durch Doppelschwächung zu:

$$\varrho' = (\vartheta + \iota) = \frac{\xi - SP}{2},$$

wobei ϑ die Drehung durch Dichroismus, ι die auf Doppelbeugung zurückgehende bezeichnen soll.

Statt der eigentlichen spezifischen Doppelbrechung Δ

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \lambda \cdot 100}{360 \cdot d \cdot c}$$

und der spezifischen Doppelschwächung (Γ = Dichroismus, B = Doppelbeugung)

$$(B + \Gamma) = \frac{100}{c} \cdot \frac{2}{d} \cdot \log \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} + (\vartheta + \iota) \right),$$

($c = V_2O_5$- (Fe-) Konzentration in Prozenten, d = Schichtdicke) werden gemäss dem durch die meisten bisherigen Arbeiten über das MAJORANA-Phänomen eingeführten Brauch (insbesondere, um mühelos Vergleiche mit deren Ergebnissen zu ermöglichen) nur δ, ϑ und ι angegeben und dabei die Gangdifferenz als Doppelbrechung, die Drehung als Doppelschwächung bezeichnet, obwohl beide nur ein Mass für diese Effekte sind.

Bei der „gemessenen" Doppelbrechung (δ_{gem}) ist die Konzentration, bzw. die Verdünnung eines Sols nicht berücksichtigt. Sie bezieht sich, soweit nichts anderes angegeben, auf eine Schichtdicke von 2·81 mm.

Die „absolute" Doppelbrechung (δ_{abs})

$$\delta_{abs} = \frac{2{\cdot}81 \cdot c \cdot \delta}{d \cdot c'}$$

bezieht sich auf die ursprüngliche Konzentration c des Sols bzw. ist sie auf diese reduziert. Reduzierte Schichtdicke 2·81 mm.

Bei der „spezifischen" Doppelbrechung (δ_{spez}) schliesslich sind die Effekte auf eine Schichtdicke von 1 cm und eine Konzentration von 0·1% V_2O_5 (Fe) umgerechnet.

In gleicher Weise werden Dichroismus und Doppelbeugung angegeben.

Aus der erwähnten Ablesegenauigkeit für $\varkappa$ und ϱ ergibt sich bei Konstanz der Versuchsbedingungen ein Maximalfehler von 1·5 Minuten für δ und 3 Minuten für ϑ (ι).

I. Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchung.

Sofern normalkonzentrierte, ältere Vanadinpentoxydsole nicht oder nur mässig verdünnt untersucht wurden, traten drei die Messungen erschwerende Komplikationen ein. Zunächst war bereits vor Einschalten des Magnetfeldes eine Doppelbrechung vorhanden. Weiterhin erfolgte bei der Erregung des Feldes die Einstellung der Teilchen nicht momentan wie bei Eisenoxydsolen, verlief vielmehr in Form eines zeitlichen Vorgangs. Schliesslich erwiesen sich die Effekte als scheinbar sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen, selbst geringeren Masses.

Unsere V_2O_5-Sole waren ausschliesslich nach der Biltzschen Methode[1]) dargestellt worden. Es besteht Grund zu der Annahme, dass die Störungen bei anders dargestellten Solen geringer sind. Aus verschiedenen Gründen zogen wir trotzdem die auch von Björnståhl untersuchten Biltzschen Sole vor.

a) Die Einstellgeschwindigkeit der Teilchen im Magnetfeld.

Fig. 2 veranschaulicht die Zeitabhängigkeit der Orientierung und Desorientierung der Kolloidteilchen für die 1 Tag vor der Messung nur auf das Doppelte verdünnte Ataktosolzone des 4 Monate alten V_2O_5-Sols B. [Dieses Sol hatte sich in der von Zocher und Jacobsohn[2]) beschriebenen Weise in eine untere, sehr konzentrierte Phase von Taktosol (1·47% V_2O_5) und eine obere, verdünntere von Ataktosol (0·128% V_2O_5) geschieden].

Erst etwa 10 Minuten nach Einschalten des Feldes erreicht die Doppelbrechung ihren Maximalwert. Ebenso ist die Desorientierung nach Ausschalten erst nach ähnlich oder gleich langer Zeit beendet. Die Einstell- und Desorientierungsgeschwindigkeit der Solteilchen lässt sich auf Grund dieser und anderer (Fig. 5) am gleichen Sol gewonnener Daten, durch eine einfache Abhängigkeit von der Form

$$\frac{\delta_2 - \delta_1}{\log t_2 - \log t_1} = \mathfrak{K}$$

[1]) W. Biltz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1098. 1904. [2]) H. Zocher und K. Jacobsohn, Kollch. Beih. **28**, 169. 1929.

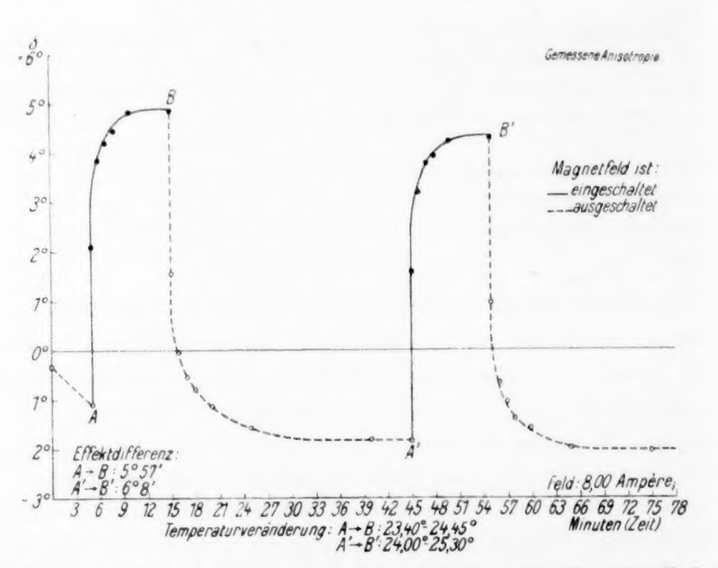


Fig. 2. **Einstell- und Abklingdauer der magnetischen Doppelbrechung bei V_2O_5-Sol B (1 : 1 verdünnte Ataktosolschicht).**

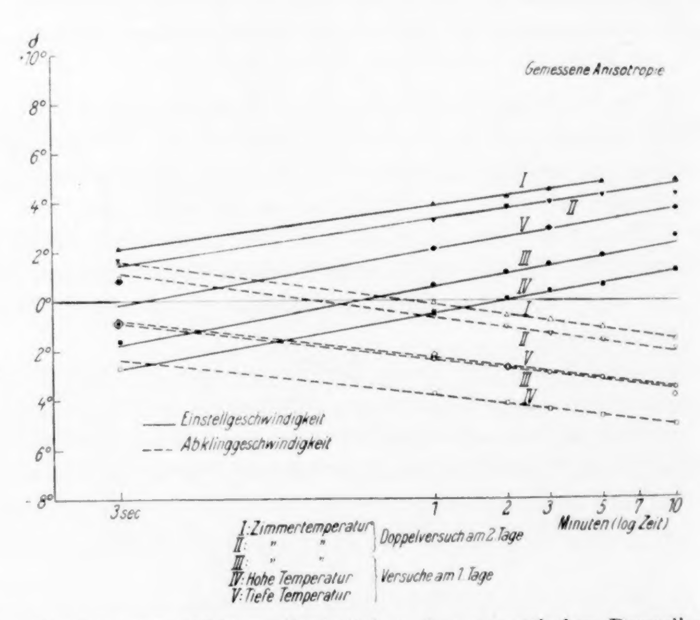


Fig. 3. **Einstell- und Abklinggeschwindigkeit der magnetischen Doppelbrechung bei V_2O_5-Sol B.**

ausdrücken. Sie ergibt sich empirisch an Hand von Fig. 3 (Abszisse: $\log t$ (Zeit), Ordinate: δ). Durch Differentiation erhält man die Beziehung

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\mathfrak{K}_1}{t}$$

für die Einstellgeschwindigkeit und

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{\mathfrak{K}_2}{t}$$

für den Desorientierungsvorgang.

Gültig sind diese Funktionen im Zeitintervall von ungefähr 3 Sekunden bis zu 10 Minuten. Vorher ist die zeitliche Effektänderung grösser, die spätere Veränderung liegt ausserhalb der Beobachtungsgrenze. Die Geschwindigkeitskonstanten scheinen mit dem Solalter abzunehmen. Bei dem 11 Tage alten Sol A blieben die unmittelbar nach der Felderregung erhaltenen Werte völlig konstant bei der weiteren Feldeinwirkung. Ebenso scheint die Einstellungsgeschwindigkeit bei sehr starker Verdünnung zuzunehmen. Genauer sind diese beiden Punkte nicht untersucht.

Das langsame Abklingen der Anisotropie ähnelt sehr dem Abklingen der Spannung in einem deformierten Körper, wie sie MAXWELL in seiner Theorie der inneren Reibung annimmt. Die Möglichkeit, die Erscheinung als Relaxation aufzufassen, wird vor allem dadurch nahegelegt, dass alte V_2O_5-Sole merkliche Elastizität bzw. damit verwandte Anomalien der inneren Reibung zeigen. Allerdings ist hier die Relaxation nicht proportional der Deformation $\left(\frac{d\delta}{dt} + \mathfrak{K}\delta\right)$. Soweit die einschlägigen Arbeiten[1]) Schlüsse zulassen, deuten sie auf eine Zunahme der Elastizität in V_2O_5-Solen mit der Konzentration und dem Alter (d. h. der Teilchengrösse) hin. Die Parallelstellung zu den Kraftlinien wäre also unvollständig wegen einer elastischen Gegenwirkung. Natürlich liesse sich qualitativ ebensogut die Unvollständigkeit der Einordnung durch die BROWNsche Bewegung erklären, wie das gewöhnlich geschieht und die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten durch die Verlangsamung der BROWNschen Bewegung bzw. Erhöhung der Reibung durch das Teilchenwachstum bei der Alterung[2]). Ein Versuch zur Entscheidung dieser Alternative, die auch bei der Strömungsdoppelbrechung vorliegt, soll in einer späteren Mitteilung gegeben werden.

[1]) H. FREUNDLICH, H. NEUKIRCHER und H. ZOCHER, Koll. Z. **38**, 43, 48. 1926.
[2]) Vgl. einerseits C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. **5**, 769. 1928, dagegen W. KUHN, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 1. 1932.

Eine eingehendere, spezielle Untersuchung wäre zur Beantwortung der Frage notwendig, warum die Konstanten des Orientierungsvorgangs sowie des Desorientierungsprozesses sich am Tage nach der Verdünnung gegenüber dem 1. Tage geändert haben (Tabelle 1). Erst am 2. Tage (nach der zum grösseren Teil abgeschlossenen peptisierenden Wirkung der Verdünnung, siehe Abschn. V) sind die Geschwindigkeiten beider Vorgänge gleich gross. Am Tage der Verdünnung erfolgt dagegen die Einstellung der (noch gröberen Teilchen) rascher, die Desorientierung langsamer als am folgenden Tage.

Die Trägheit der Einstellung der Teilchen bei den V_2O_5-Solen ist grössenordnungsmässig verschieden von der in Eisenoxydsolen. Mit Hilfe von Wechselfeldern fand CORBINO[1]) bei diesen eine Einstellgeschwindigkeit von 10^{-5} Sekunden. Die SCHMAUSssche Beobachtung, dass Gelatinezusatz zu Eisenoxydsolen zu sehr langsamem Anwachsen im Endwert verminderter Doppelbrechung führt, beweist, dass das Verhalten dieser Sole mit dem unserer V_2O_5-Sole übereinstimmt, wenn man ihre im allgemeinen äusserst geringe Elastizität künstlich erhöht, bzw. die Partikeln durch Gelatineanlagerung vergrössert.

Tabelle 1. Die Konstante der Einstell- und Desorientierungsgeschwindigkeit (1 : 1 verdünnte, obere Schicht von V_2O_5—Sol B)

Zugehörige Kurven in Fig. 3	Verfolgter Vorgang	Mittlere Konstante $\mathfrak{K}$ ($\mathfrak{K}'$)	Temperatur
	a) am ersten Tag		
III	Orientierung	101·2	Zimmertemp.
IV		103·6	Hohe Temp.
V		103·5	Tiefe Temp.
III	Desorientierung	75·5	Zimmertemp.
IV		75·3	Hohe Temp.
V		71·2	Tiefe Temp.
	b) am zweiten Tag		
I	Orientierung	81·9	Zimmertemp.
II		83·3	„
I	Desorientierung	85·7	„
II		84·2	„

1) O. M. CORBINO, Atti Linc., Serie 5 (1) **19**, 743, 817. 1910. Physikal. Z. 11, 756. 1910. Siehe auch L. TIERI, Atti Linc., Serie 5 (1) **19**, 377. 1910.

b) Die überlagerte Strömungsorientierung.

Bereits vor Einschalten des Magnetfeldes ist sehr oft zum Teil relativ starke Doppelbrechung zu beobachten. Sie muss auf eine Einstellung der ausgezeichnet länglich gebauten Vanadinpentoxydsolteilchen in die Vertikalströmungen zurückgeführt werden, die in der Küvette bereits bei minimalen Temperaturdifferenzen auftreten. Dementsprechend waren diese „Nebeneffekte" bei weitgehendem Temperaturausgleich (besonders wenn der Magnet längere Zeit unbenutzt blieb) minimal, wuchsen dagegen mit zunehmender Erwärmung der Küvette beträchtlich an. Jedoch liegt dieser meist zu beobachtenden Effektzunahme mit steigender Temperatur keine Gesetzmässigkeit zugrunde. Erstens ist sie sehr unregelmässig, ausserdem kann auch der Effekt bei höherer Temperatur niedriger sein.

Diese „Konvektionsdoppelbrechung" besitzt negatives Vorzeichen, da in den vorliegenden Untersuchungen die Kraftlinienrichtung als ausgezeichnete gewählt werden muss. In bezug auf die Strömungsrichtung ist natürlich auch diese Strömungsdoppelbrechung der V_2O_5-Sole positiv.

Die Strömungseffekte ändern sich in ihrer Grösse in gleicher Richtung mit dem Solzustand, wie die Einstellungsdauer der Teilchen im Magnetfeld. Auch sie werden geringer durch Verdünnung der Sole, was ebenfalls auf die Peptisation bzw. Auflösung zurückzuführen ist. Insbesondere treten sie in sehr jungen Solen (etwa bei Sol A) nur in untergeordnetem Masse auf, was mit der Beobachtung von ZOCHER[1]) in Übereinstimmung steht, dass die Strömungsanisotropie bei frischen Solen rascher verschwindet, als bei älteren.

Mit Ausnahme der sehr jungen und sehr stark verdünnten Sole beobachtet man eine Inversion der beobachteten Effekte mit steigender Feldstärke von negativ zu positiv. Sol C wurde derart bei etwa 15000 Gauss trotz einer magnetischen Doppelbrechung von $+6°$ effektlos (Tabelle 2). Selbst bei dem schon 1 : 1 verdünnten Sol B war bei 17100 Gauss die magnetische Doppelbrechung bei Zimmertemperatur mit $+7° 12'$ erst etwa 1° grösser als die gleichzeitig vorhandene Strömungsdoppelbrechung (Fig. 5, Wert $A_2 - B_2$ gegenüber Wert Nulllinie—A_2).

Jedoch bleiben die einmal im Magnetfeld orientierten (bzw. orientierbaren) Teilchen weitestgehend von der Konvektion und deren

[1]) H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. 98, 294. 1921.

Tabelle 2. Beobachtete[1]) Doppelbrechung bei dem $7^1/_2$ Jahre alten (unverdünnten) V_2O_5—Sol C. Werte 1 Minute nach Felderregung.

$\pm\,\delta_{abs}$ bei Gauss				
8700	17100	22250	25140	26950
$-4°30'$	$+1°11'$	$+7°16'$	$+9°53'$	$+12°18'$

Änderung unbeeinflusst. Dies zeigt allein schon Fig. 2. Zu Beginn des zweiten Versuchs war die Konvektionsdoppelbrechung von $-1°5'$ auf $-1°50'$ angewachsen, der (die wahre magnetische Doppelbrechung darstellende) Differenzwert $A'B'$ war jedoch gegenüber AB nur um 3% verändert, sogar um 11′ grösser statt kleiner. Noch deutlicher geht dies aus Fig. 5 hervor. Die magnetische Doppelbrechung ist also trotz der Störungseffekte und ungeachtet ihrer jeweiligen Grösse jederzeit quantitativ reproduzierbar.

Bei einer Verfolgung der Einstellungsgeschwindigkeit (Fig. 2 und 5) war es bei der notwendigen raschen Aufeinanderfolge der optischen und Temperaturmessungen und der Feldregulierungen unmöglich, die etwas umständlichen unausgesetzter Wartung bedürfenden Vorkehrungen zur Aufrechterhaltung völliger Temperaturkonstanz (Konstanz der Strömungsdoppelbrechung) gleichzeitig genügend im Auge zu behalten, womit sich die geringen Abweichungen der einzelnen Differenzwerte voneinander erklären.

Die bedeutende Rolle, welche die Strömungsdoppelbrechung spielen kann, obwohl sie nur auf die sehr schwachen Konvektionsströmungen zurückgeht, führt zu der Feststellung, dass der Prozentsatz der durch das Magnetfeld richtbaren V_2O_5-Teilchen gering sein muss. Möglicherweise hätten bei grossen Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie etwa von Freundlich, Stapelfeldt und Zocher benutzt wurden, die Strömungseffekte in solchen Solen die magneto-optischen noch übertroffen. Hierin erscheint das V_2O_5-Sol genau als Gegenteil des Eisenoxydsols (diesen Unterschied haben bereits Diesselhorst und Freundlich[2]) bemerkt). Der Grund ist darin zu suchen, dass die Susceptibilitäten sehr verschieden sind, ausserdem die Vanadinpentoxydteilchen auf Grund ihrer zweifellos ausgezeichneteren Länglichkeit bzw. ihres innigeren Zusammenhalts viel leichter durch Strömenlassen zu orientieren sind als Eisenoxydsolteilchen.

[1]) Die von den sich überlagernden Strömungseffekten abgesonderte wahre magnetische Doppelbrechung siehe Tabelle 3 (δ_{spez} dort $= 7{\cdot}27 \cdot \delta_{abs}$). [2]) H. Diesselhorst und H. Freundlich, Physikal. Z. **16**, 422, Sp. 2. 1915.

II. Die Anisotropie verschieden alter, natürlicher Sole.

Zu sämtlichen folgenden Untersuchungen ist methodisch zu bemerken, dass die Störungen durch die Konvektionsdoppelbrechung dadurch bestmöglich ausgeschaltet wurden, dass die Sole entweder stark verdünnt wurden oder bei der Bestimmung jedes Einzelwertes der magnetischen Doppelbrechung das Mittel der unmittelbar vor und nach der Ablesung vorhandenen Strömungsdoppelbrechung in Rechnung gesetzt wurde. Um dabei einen möglichst geringen Gang berücksichtigen zu müssen, wurde grossenteils auf die Feststellung der maximalen Werte nach beendeter Teilchenorientierung verzichtet und der Effekt zu einer (stets genau gleichen) früheren Zeit bestimmt. Hierdurch wurde auf Kosten der genauen Ermittlung der spezifischen Effekte der primär interessierende $\frac{\delta}{\mathfrak{H}}$-Kurvenhabitus (Anstieg von δ mit $\mathfrak{H}$) bestmöglich genau festgestellt.

Die Vanadinpentoxydsole ergeben ausschliesslich positive Doppelbrechung (Tabelle 3). Die V_2O_5-Kriställchen sind also paramagnetisch positiv, da die Strömungsdoppelbrechung gleiches Vorzeichen besitzt. Gemäss dem mikroskopischen Nachweis von ZOCHER und JACOBSOHN[1]) orientieren sich auch die geordneten Primärteilchenschwärme, die spindelförmigen V_2O_5-Taktoide mit der Zweieckachse in der Kraftlinienrichtung bei Wahrung der Parallelität der Primärteilchenachsen zur Aggregatachse. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist also unabhängig von Alter und Konzentration der Sole sowie der Dispersität und den Kohäsionskräften der Teilchen.

Die grösste beobachtete (spezifische) Doppelbrechung, 133° 20′ bei 27000 Gauss (7 1/2 Jahre altes, unverdünntes Sol C, 0·049% V_2O_5) bleibt wesentlich unter der, die in alten Eisenoxydsolen erreicht werden kann (über 360°). Unter Berücksichtigung der hier weit schlechteren magnetischen Orientierung (vgl. S. 66) erscheint sie trotzdem bemerkenswert gross, wohl eine Folge der starken Kristall- und bedeutenden Formanisotropie der Teilchen.

Auch die Anisotropieänderungsgeschwindigkeit ist anders als bei Eisenoxydsolen und zwar anscheinend wesentlich grösser; nach wenigen Monaten schon hat sich die Doppelbrechung dem in einem Sol überhaupt erreichbaren Endwert stark genähert (Tabelle 3). Die Unterschiede in der spezifischen Doppelbrechung zwischen den im Alter so weitgehend verschiedenen Solen B und C sind in Wirklichkeit noch weit geringer.

Denn durch die Verdünnung (siehe Abschn. V) sind bei B die Effekte zweifellos stark vermindert. Ausserdem ist nicht berücksichtigt, dass die Effekte bei C 1 Minute, bei B dagegen 10 Sekunden nach der Felderregung gemessen wurden.

[1]) H. ZOCHER und K. JACOBSOHN. loc. cit., S. 181.

Tabelle 3. Anisotropie verschieden alter V_2O_5-Sole.

Sol und Solalter	$+\vartheta$[1]) bei GAUSS													$\frac{\vartheta}{\vartheta+\iota}$ bei GAUSS		
	4500	7500	8700	17100	20000	22250	25140	26950	28100	29000	33000	34000	34500	8700	17100	25140
A 11 Tage; vor der Messung verdünnt.	—	1° 11′	—	—	4° 45′	—	—	—	—	13° 10′	17° 5′	19° 4′	19° 55′	—	—	—
B Ataktophase; 4 Monate; vor d. Messung verdünnt	1° 57′	—	8° 15′	31° 30′	—	54° 10′	60° 50′	74° 30′	77° 40′	—	—	—	—	—	—	—
C 7½ Jahre; unverdünnt	—	—	16° 57′	52° 40′	—	91° 10′	106° 40′	133° 20′	—	—	—	—	—	—	—	—
	$+(\vartheta+\iota)$[1])															
B	—	—	17′	47′	—	1° 23′	1° 26′	1° 35′	1° 35′	—	—	—	—	30	40	48
C	—	—	—	1° 2′	—	1° 24′	1° 42′	2° 59′	—	—	—	—	—	—	51	63

[1]) Bei Sol A sind die gemessenen Effekte ohne Berücksichtigung der unbekannten, sehr geringen Konzentration nur auf 1 cm Schichtdicke umgerechnet (Polabstand ausnahmsweise 6 mm). Bei Sol B und C sind die spezifischen Effekte angegeben.

Überlagerte Strömungsdoppelbrechung im Mittel ($-\vartheta_{spez}$) bei Sol:
A: ~0°; B: 21°; C: 44°.

Ablesung der Werte:
bei A sofort, bei B 10 Sekunden, bei C 1 Minute nach Felderregung.

Noch bemerkenswerter ist, dass recht starke Effekte schon wenige Tage nach der Solherstellung auftraten. (Sol A, das zudem noch weit stärker als B verdünnt worden war und dessen Effekte sofort nach der Felderregung gemessen wurden.)

Im Einklang mit diesem Unterschied zwischen V_2O_5- und Eisenoxydsolen steht, dass Vanadinpentoxydtaktoide schon 1 Tag nach der Solherstellung zu finden sind[1]), während sich in Eisenoxydsolen frühestens nach 5 bis 7 Wochen Solstrukturen ausbilden[2]).

Für den Quotienten $\frac{\vartheta}{\vartheta + \tau}$ ergeben sich an Hand der verschiedenen Messungen an den natürlichen Solen Werte zwischen 30 und 60. Da er mit steigender Feldstärke nicht konstant bleibt, sondern zunimmt (Tabelle 3), muss man schliessen, dass auch schon bei normaldispersen V_2O_5-Solen neben Dichroismus schwache Doppelbeugung auftritt. Die Zunahme erklärt sich damit, dass sich die gröbsten (am stärksten doppelbeugenden) Teilchen zuerst orientieren (siehe Abschn. VII). Der Dichroismus beträgt daher nur $^1/_{60}$ oder noch etwas weniger als die Doppelbrechung (bei 620 $\mu\mu$).

Nach BJOERNSTÅHL[3]) wächst die magnetische Doppelbrechung beim V_2O_5-Sol mit abnehmender Wellenlänge stark an. In Übereinstimmung damit fanden ZOCHER und JACOBY[4]) auch für die Strömungsdoppelbrechung übernormale Dispersion. Wegen der starken Konvektionsdoppelbrechung unserer zu Dispersionsmessungen verwandten konzentrierteren Sole konnte nur die Änderung der Gesamtdoppelbrechung (magnetische + Strömungsdoppelbrechung) mit der Frequenz genügend einwandfrei ermittelt werden:

λ:	620 $\mu\mu$	580 $\mu\mu$	540 $\mu\mu$	620 $\mu\mu$[5])
δ:	$-54'$	$-1^0 32'$	$-2^0 20'$	$-49'$

Die zitierten Ergebnisse legen es nahe, diesen übernormalen Verlauf damit zu erklären, dass auch bei unseren Solen magnetische und überlagerte Strömungsdoppelbrechung übernormale Dispersion besassen. Der Anstieg der Gesamtdoppelschwächung mit abnehmender Wellenlänge setzt deutlich erst im Grün, jedoch dort gleich sehr stark ein:

λ:	620 $\mu\mu$	580 $\mu\mu$	540 $\mu\mu$	620 $\mu\mu$[5])
$(\vartheta + \tau)$:	$+2{\cdot}5'$	$\pm 0'$	$-22'$	$+3{\cdot}5'$

[1]) H. ZOCHER und K. JACOBSOHN, loc. cit., S. 169. [2]) H. ZOCHER und W. HELLER, Z. anorg. Ch. **186**, 75. 1930. [3]) Y. BJOERNSTÅHL, loc. cit. [4]) H. ZOCHER und F. C. JACOBY, loc. cit. [5]) Kontrollmessung nach Abschluss der Versuche.

Das positive Vorzeichen im Rot mag wegen der Kleinheit des Effekts zweifelhaft sein. Allerdings schien eine direkte qualitative Bestimmung der Gesamtdoppelschwächung (unter Herausnahme des Kompensators) das Gleiche zu ergeben. Man könnte es damit erklären, dass bei 620 $\mu\mu$ die Doppelbeugung der gröberen, durch das Feld leichter orientierten Partikeln überwiegt, während bei 540 $\mu\mu$ der Dichroismus und damit die Strömungsanisotropie stärker ist.

III. Die Anisotropie verschiedener Solzonen.

Eine der auffälligsten Erscheinungen beim Eisenoxydsol ist gemäss der Literatur das einseitige Hervortreten positiver Doppelbrechung, speziell der partielle oder gar totale Vorzeichenwechsel der Effekte in dieser Richtung in den tieferen Zonen vertikal ungleichmässig konzentrierter Sole gegenüber den obersten. Auch diese Komplikation tritt beim V_2O_5-Sol nicht ein.

Der Habitus der $\frac{\delta}{\mathfrak{H}}$-Kurve der Ataktophase stimmte sogar fast quantitativ überein mit dem der Taktophase, die im ursprünglichen Zustand nahezu 12fach konzentrierter war als jene. Dies ergibt sich aus einer solchen Auftragung der Effekte beider Solteile, die sie bei mittlerer Feldstärke einander gleichsetzt (Fig. 4). Auch der geringe Unterschied, der etwas stärkere Anstieg der Doppelbrechung bei tiefen und der etwas schwächere bei höchsten Feldern bei der Taktophase

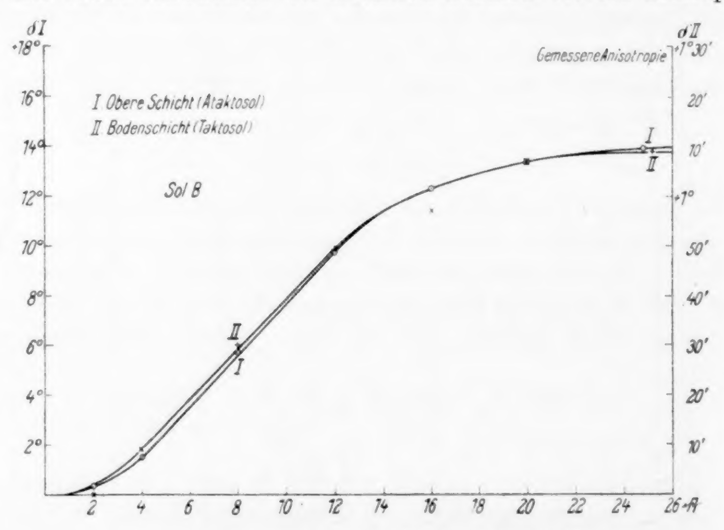


Fig. 4. Anisotropie verschiedener Solschichten.

erklärt sich ohne weiteres aus der geringeren Dispersität ihrer Kolloidteilchen (siehe Abschn. VII). Die Elementarteilchen verschiedener Solschichten verhalten sich also beim Vanadinpentoxydsol gleichartig.

Ohne Einfluss auf dieses Ergebnis ist die 100fache, also 50fach stärkere (nur die quantitativen Effekte vermindernde, siehe Abschn. V) Verdünnung der Taktophase gegenüber dem Ataktosol vor der Messung. Sie war unumgänglich wegen der Unmöglichkeit das Taktosol in ursprünglicher Konzentration zu untersuchen. Ein Versuch dieser Art (0·82 mm Schichtdicke wegen der starken Absorption) verlief negativ, indem von vornherein eine starke Doppelbrechung (der Taktoide) in sämtlichen Richtungen vorhanden und auch nach längerer Einwirkung starker Felder in keiner Stellung des Kompensators bzw. Analysators eine Verdunkelung zu erreichen war. Infolge der ungleichen Wirkung (siehe Abschn. V) der stark verschiedenen Verdünnung beider Solteile ist ein Vergleich der spezifischen Effekte nicht möglich. Er wäre auch deshalb nicht einwandfrei, weil die Ataktophase zur Zeit der Messung 1 Monat älter war.

IV. Die Anisotropie von Teilchenaggregaten.

Es bleibt noch die Frage nach einem eventuellen qualitativen Unterschied unter Einbusse der Eigenbeweglichkeit zu irreversibeln Aggregaten zusammengetretener Teilchen gegenüber den Primärteilchen und den reversibeln Aggregaten der Taktoide, in denen noch völlige rotatorische und beschränkte translatorische Freiheit der spontan ideal geordneten Primärteilchen erhalten ist.

Die bei einer Elektrolytkoagulation, auch bei langsamer, sich entwickelnden Aggregate sind zu einer Untersuchung hier nicht sehr geeignet, da sie einer (im Hinblick auf unsere, längere Untersuchungszeit erfordernde Methodik) relativ raschen, stetigen Veränderung unterliegen und zudem im allgemeinen geringe Anisotropie besitzen. Beides ist gemäss unserer Erfahrungen an verschiedensten Solen (über die an anderer Stelle berichtet wird) nicht der Fall bei Sekundärteilchen, die bei mechanischer Koagulation entstehen.

Die mechanische Koagulation war bisher nur beim CuO-[1]) und dem aus Eisencarbonyl gewonnenen $FeOOH$-Sol[2]) realisierbar. Wie an anderer Stelle auseinandergesetzt wird, kann sie bei sämtlichen hydrophoben Solen durchgeführt werden, sofern nur das ζ-Potential unterhalb eines kritischen Wertes liegt bzw. durch entsprechende Massnahmen unter diesen herabgedrückt wird. Bei der 1 : 100 verdünnten

[1]) H. Freundlich u. S. K. Basu, Z. physikal. Ch. **115**, 203. 1925. H. Freundlich und H. Kroch, Z. physikal. Ch. **124**, 155. 1926. Naturw. **1926**, 1206. H. Freundlich und H. v. Recklinghausen, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 325. 1931. [2]) H. Freundlich und S. Loebmann, Kollch. Beih. **28**, 391. 1929. Z. physikal. Ch. (A) **139**, 368. 1928.

und in dieser Verdünnung 11 Monate weiter gealterten Bodenzone des Sols B war diese Vorbedingung erfüllt (Koagulationswert: 40 μMol $NaCl$; Koagulation nach 2 Stunden).

Dieses Sol liess sich mit Hilfe einer stark wirkenden Schüttelmaschine bereits innerhalb 1 Stunde partiell mechanisch koagulieren. Es war nach der Behandlung stark getrübt und zeigte im Gegensatz zum natürlichen Sol beim Umschütteln ziemlich starke Schlieren. Bei ruhigem Stehen setzten sich die entstandenen Aggregate zum grossen Teil ziemlich bald ab, ohne sich dabei weiter zu aggregieren.

Tabelle 4. Mechanische Koagulation der nach der Verdünnung 11 Monate weitergealterten Bodenphase von V_2O_5-Sol B (Solalter: 14 Monate). Werte 1 Minute nach Felderregung.

Solzustand	$+\delta_{gem}$ bei $\mathfrak{H}$						$+(\vartheta+\tau)_{gem}$ bei $\mathfrak{H}$						$\frac{\delta}{\vartheta+\tau}$ (16·0 $\mathfrak{H}$)	Temp.
	4·0	8·0	12·0	16·0	20·2	20·5	4·0	8·0	12·0	16·0	20·2	20·5		
Natürlich	5′	23′	34′	39′	—	48·5′	0′	0′	0′	0′	—	0′	—	20·10° bi[s] 20·30°
Etwa 2 Std. mechanisch koaguliert	23·5′	1° 11′	1° 32′	1° 54′	2° 2′	—	1′	5′	5′	7·5′	8·5′	—	15·2	20·05° bi[s] 20·30°

Durch die mechanische Koagulation wuchs die Doppelbrechung auf mehr als das Doppelte an (Tabelle 4).

Hier ist ein quantitativer Vergleich möglich, da weder vor der Koagulation noch vor der Messung beider Solteile eine weitere Verdünnung vorgenommen wurde.

Ihre starke Zunahme entspricht grössenordnungsmässig durchaus der bei mechanisch koagulierten Eisenoxydsolen von uns beobachteten.

Aus der geringen mittleren Grösse des Quotienten $\frac{\delta}{\vartheta+\tau}$ von 15·2 beim koagulierten Sol ersieht man, dass die Drehung der Polarisationsebene vor allem einer Doppelbeugung zugeschrieben werden muss. Es ist daraus zu schliessen, dass die Teilchen nicht nur viel grösser geworden sind, sondern, dass sie ausserdem eine hohe Formanisotropie besitzen, die möglicherweise auch zu einem gewissen Betrag die starke Zunahme der Doppelbrechung mitbedingte.

Die Ergebnisse beweisen, dass sich die Sekundärteilchen in V_2O_5-Solen magneto-optisch ebenfalls qualitativ gleichartig wie die Primärteilchen verhalten.

V. Der Einfluss der Verdünnung.

Es ist bereits bekannt[1], dass Verdünnung bei V_2O_5-Solen zu allmählicher, teilweiser Peptisation der grösseren Teilchen und einem Übergang kleinerer in den molekular gelösten Zustand führt. Dies wirkt sich natürlich in Richtung weitgehender Doppelbrechungsabnahme der orientierten dispersen Phase aus. Nach den eingehenden speziellen Untersuchungen von FREUNDLICH, STAPELFELDT und ZOCHER[2], ist die zeitliche Abnahme der Strömungsdoppelbrechung in den ersten Stunden nach der Verdünnung am grössten, doch ist der Prozess erst nach vielen Tagen praktisch beendet. Unsere Beobachtungen führten zum gleichen Ergebnis. Sie bestätigten und erweiterten insbesondere BJOERNSTÅHLS analoge Beobachtung bei der magnetooptischen Anisotropie[3].

Die nachwirkende zeitliche Effektänderung in einem kurz vor der ersten Messung verdünnten Sol ist innerhalb der ersten beiden Tage selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1 sehr beträchtlich (Tabelle 5).

Bei starker Verdünnung (1 : 100, Taktophase von Sol B, ebenfalls kurz vor der ersten Messung verdünnt) ist die gesamte nachwirkende Änderung der Effekte so erheblich, dass die bei dem relativ jungen Sol noch zu erwartende Effektsteigung innerhalb des folgenden Jahres (vgl. Abschn. II) mehr als neutralisiert wird (Tabelle 6).

Tabelle 5. Die zeitliche Nachwirkung einer Verdünnung auf die magnetische Doppelbrechung (V_2O_5-Sol B; Ataktophase).

Zeit nach der Verdünnung	$-\delta_{abs}$ bei 17100 GAUSS (Differenzwert nach 10 Min.)
1. Unmittelbar auf die Verdünnung folgende Messung (etwa $^1/_2$ Stunde danach) (Tab. 3)	8° 48′ [4]
2. 1—2 Stunden später folgende Messungen (Tab. 8)	7° 13′; 7° 12′; 7° 30′;
3. Am darauffolgenden Tag (etwa 20 Stunden später) ausgeführte Messungen (Fig. 2)	5° 57′; 6° 8′

[1]) Genauer untersucht durch W. OSTERMANN, Diss., Göttingen 1921. [2]) H. FREUNDLICH, F. STAPELFELDT und H. ZOCHER, loc. cit., S. 179, Tabelle 5. Vgl. auch H. ZOCHER, Z. physikal. Ch. 98, 293. 1921. [3]) Y. BJOERNSTÅHL, loc. cit., S. 83, Tabelle 32, Fig. 22. [4]) Der 10 Sekunden nach der Felderregung erhaltene Wert (5° 40′) ist unter der erlaubten Annahme, dass die bei den unmittelbar folgenden Messungen bestimmte Einstellungsgeschwindigkeitskonstante auch für die erste Messung gilt, auf den Wert nach 10 Minuten umgerechnet.

Tabelle 6. Die Überkompensation der Doppelbrechungszunahme mit dem Solalter durch die zeitliche Nachwirkung der Verdünnung (V_2O_5—Sol B; Taktophase). Werte 1 Minute nach Felderregung.

Solalter (Monate)	$+\delta_{gem}$ bei $\mathfrak{H}$							Temperatur
	4·0	8·0	12·0	16·0	20·0	20·5	25·2	
3 (vor der Messung 1 : 100 verdünnt)	9′	30′	49′	57′	1° 7′	—	1° 9′	22·70°—23·30°
4 (1 Monat verdünnt weiter gealtert)	5′	23′	34′	39′	—	48·5′	—	20·10°—20·30°

In der tieferen Zone eines spontan geschichteten Sols ist die spezifische Doppelbrechung wegen der besseren Orientierung der gröberen Teilchen notwendigerweise (vgl. Abschn. VII) immer grösser als in der überstehenden. Die starke Verdünnung der Bodenphase führte in diesem Punkt zu einem ausserordentlich falschen Bild, indem umgekehrt die (nur schwach verdünnte) Ataktophase spezifisch grössere Effekte zu besitzen schien.

VI. Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie.

Die (unter Abschn. Ib behandelte) scheinbare Temperaturempfindlichkeit der magneto-optischen Effekte kann wegen der Inkonstanz der überlagerten Konvektionsdoppelbrechung sehr gross sein. Die wahre Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung ergibt sich nur bei bestmöglicher Vermeidung dieser Störungseffekte durch Untersuchung sehr verdünnter Sole oder (nicht ebenso störungsfrei) durch Differenzwertbestimmung bei konzentrierteren. Beide Methoden führten zum gleichen Ergebnis einer äusserst geringen Temperaturabhängigkeit (Tabelle 7, Fig. 5). Der Temperaturkoeffizient besitzt anscheinend einen Wert von der Grössenordnung 10^{-1}% pro Grad (zwischen 10° und 40°) und entzieht sich damit einer genaueren experimentellen Bestimmung. Auch eine Temperaturabhängigkeit der Einstell- und Desorientierungsgeschwindigkeit ist nicht eindeutig festzustellen (Tabelle 1).

Aus drei Gründen wäre eigentlich eine Änderung der Effekte mit wachsender Temperatur zu erwarten. Erstens beeinträchtigt die gesteigerte Brownsche Bewegung die Orientierung. Weiterhin ändert

Tabelle 7. **Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung** (1 : 100 verdünnte Taktophase von B). Werte sofort nach Felderregung.

Versuchsfolge	Temperatur	$+\delta_{gem}$ bei A						
		2·0	4·0	8·0	12·0	16·0	20·0	25·2
2	8·8° —14·9°	0′	11′	—	—	1° 5′	—	—
1	20·60°—21·40°	2′	8′	32′	50′	59′	—	—
4	22·70°—23·20°	0′	9′	30′	49′	57′	1° 7′	1° 9′
3	35·10°—36·50°	—	8′	32′	48′	58′	1° 6′	1° 11′

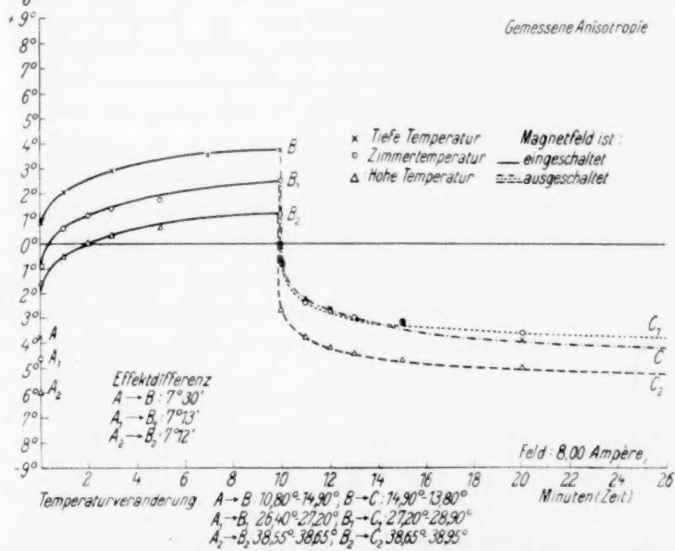


Fig. 5. **Einstell- und Abklingdauer der magnetischen Doppelbrechung bei verschiedenen Temperaturen.** V_2O_5-Sol B (1 : 1 verdünnte Ataktosolschicht).

sich das auf die Teilchen ausgeübte Drehmoment wegen der Temperaturabhängigkeit der Susceptibilität paramagnetischer Körper. Schliesslich verringert sich die innere Anisotropie der Teilchen. Die beobachtete geringe Temperaturabhängigkeit der Effekte lässt sich nur damit deuten, dass entweder die Summe der drei Temperaturkoeffizienten noch unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegt oder ein Effekt vorhanden ist, dessen Temperaturkoeffizient weitgehend kompensierend wirkt.

Bezüglich der erstgenannten Möglichkeit wäre die Annahme notwendig, dass das Verhältnis des Temperaturkoeffizienten der Brechungsindices ∥ und ⊥ dem

Verhältnis der Brechungsindices reziprok wäre. Nur dann änderte sich die Doppelbrechung nicht mit der Temperatur. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt. Für den zweiachsigen Gips[1]) z. B. sind folgende Änderungen des Brechungsindex mit der Temperatur bestimmt worden:

$$\frac{dn_1}{dt} = -1{\cdot}48 \cdot 10^{-5}; \quad \frac{dn_2}{dt} = -4{\cdot}31 \cdot 10^{-5}; \quad \frac{dn_3}{dt} = -2{\cdot}65 \cdot 10^{-5}.$$

Bei geringer Anisotropie kann also trotz der äusserst geringen Änderung der Brechungsindices ein stärkerer Temperaturgang der Doppelbrechung eintreten. Das Drehmoment, das ein einachsiges Teilchen im Feld erfährt, ist proportional der Differenz der Susceptibilitäten || und ⊥. Konstanz seiner Grösse wäre also auch nur unter der gleichen Voraussetzung, wie sie für Gleichbleiben von $n_a - n_0$ erforderlich war, möglich. Nach LUTTEROTHS[2]) Beobachtungen an Kristallen kann der Temperaturkoeffizient der Susceptibilitäten über $^1/_2$% und der Unterschied der Temperaturkoeffizienten von $\varkappa_a - \varkappa_0$ bis zu 20% betragen. Hierdurch werden beachtliche Änderungen der Differenz $\varkappa_a - \varkappa_0$ möglich, die nach LUTTEROTH linear mit der Temperatur abnimmt. Schon FARADAY[3]) fand für sie eine Abnahme von ungefähr 0·5% pro Grad (Eisenspat).

Ein kompensierender Temperatureffekt könnte in einer Abnahme der Elastizität mit steigender Temperatur, die durchaus wahrscheinlich ist, begründet sein. Hierdurch würde die Orientierung der Teilchen begünstigt. (Die oben genannten Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Orientierungsgeschwindigkeitskonstante erlauben nur die Feststellung, dass sich diese nicht um mehr als $^1/_3$% pro Grad ändert.)

VII. Die Feldfunktion der Anisotropie.

Das Drehmoment D, das an einem V_2O_5-Kriställchen als einachsigem Kristall angreift, ergibt sich zu

$$D = +v\mathfrak{H}^2(\varkappa_a - \varkappa_0) \cdot \sin^2\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot \cos\varphi,$$

v = Volumen, $\varkappa_a$ und $\varkappa_0$ = die beiden Susceptibilitäten (axial und äquatorial), ϑ = der Winkel zwischen Achse und Drehungsachse, φ = der Winkel, den die durch Achse und Drehungsachse gelegte Ebene mit der zur Feldrichtung senkrechten Ebene bildet. Dabei ist vorausgesetzt, dass diese für kugelförmige, anisotrope Körper abgeleitete Beziehung in erster Annäherung auch für formanisotrope Teilchen gilt. (Das auf die Form zurückgehende zusätzliche, hier gleichsinnige Drehmoment wird also vernachlässigt.) Da die Grösse der magneto-optischen Anisotropie unmittelbar durch die des Drehmoments bestimmt wird, ist ein Anstieg der magnetischen Doppelbrechung mit dem Quadrat der Feldstärke zu erwarten.

1) H. DUFET, Bl. Soc. min. France **11**, 123. 1888. 2) A. LUTTEROTH, Wied. Ann. **66**, 1081. 1898. 3) M. FARADAY, Exp. Res. **22**, 2570. 1848.

Eine weitgehende Gültigkeit dieser Beziehung fand sich bei den bisher magneto-optisch untersuchten Kolloiden nur relativ selten. Besonders beim Eisenoxydsol waren die Ergebnisse durchaus verschiedenartig und konnten nur zu der Ansicht führen, dass die quadratische Funktion im allgemeinen nur beschränkt, zum Teil überhaupt nicht erfüllt ist. Auch bezüglich des V_2O_5-Sols glaubte BJOERNSTÅHL auf Grund seiner Versuche nur beschränkte Gültigkeit annehmen zu müssen.

Fig. 6 und Tabelle 8 enthalten eine Prüfung der Funktion für einige unserer Sole.

Tabelle 8. Die Änderung der Doppelbrechung mit dem Quadrat der Feldstärke.

Sol	$\frac{\delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^7 \cdot n$ bei GAUSS							
	8700	17100	22250	25140	26950	27050	27100	28100
C	10·0	8·4	8·6	7·9	8·6	—	—	—
B Taktophase (frisch verdünnt)	10·0	8·3	8·3	7·5	7·5	—	—	7·5
B Taktophase (11 Monate verdünnt weiter gealtert) . .	10·0	12·0	10·5	9·4	—	—	10·0	—
B Weiter gealterte Taktophase mech. koaguliert.	10·0	7·8	6·1	5·8	—	5·4	—	—

In der Tabelle ist das Verhältnis $\frac{\delta}{\mathfrak{H}^2} \cdot 10^7$ für jedes Sol durch Multiplikation mit einem Faktor n zur Erleichterung der Übersicht und zwecks einfacher Vergleichsmöglichkeit für jedes Sol derart umgerechnet, dass es jeweils bei 8700 Gauss = 10 wird: $\frac{\delta}{8700^2} \cdot 10^7 = \frac{10}{n}$.

Sieht man vom tiefsten Feld ab, so ist eine befriedigend weitgehende Gültigkeit der quadratischen Funktion bis zu höchsten Feldern (BJOERNSTÅHL benutzte Felder bis zu 21000 Gauss) bei den natürlichen Solen festzustellen. Dabei sollten gerade bei den höheren Feldern Abweichungen (in Richtung einer Sättigung der Effekte) am ehesten zu befürchten sein.

Die stärkere Abweichung bei der kurz vor der Messung verdünnten Taktophase von Sol B kann durch die im Verlauf der Untersuchung fortschreitende Teilchenpeptisation und Auflösung verursacht sein (siehe S. 73).

Das Auftreten eines schwachen „Knicks“ in den Kurven bei tieferen Feldern, von dem ab Gültigkeit der Beziehung zu finden ist, erklärt sich ohne weiteres aus einer geringen Heterodispersität der natürlichen Sole. Die gröberen Teilchen orientieren sich wegen des grösseren Drehmoments, sowie ihrer geringeren Brownschen Bewegung zuerst. (Aus der obigen Gleichung ergäbe sich für V_2O_5-Teilchen als annähernd zylindrische Körper schon eine Verdopplung des Drehmoments bei nur vierfach grösserem Teilchenradius.) Die Neigung

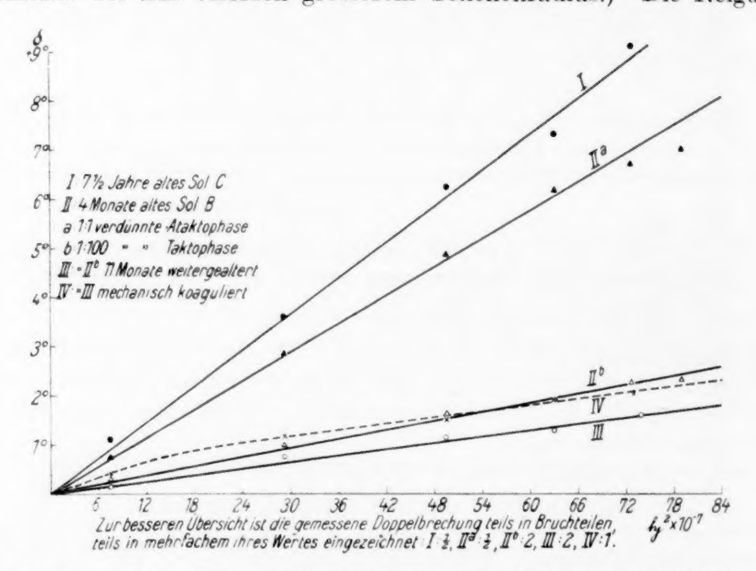


Fig. 6. Der Anstieg der Doppelbrechung mit dem Quadrat der Feldstärke bei V_2O_5-Solen. $\delta = k \cdot \mathfrak{H}^2$.

ihrer $\frac{\delta}{\mathfrak{H}^2}$-Kurve ist notwendigerweise eine grössere. Von genügend geringer Dispersität ab wird die zunächst der quadratischen Funktion entsprechend zunehmende Orientierung bei tieferen Feldern bereits so gut werden, dass bei weiterer Feldsteigerung ausgesprochene Sättigung auftreten muss. Hier tritt dann die quadratische Funktion für die feineren Teilchen in Erscheinung. Der Knick stellt damit den Sättigungsbeginn der gröberen Teilchen dar. Es ist danach ausschliesslich eine Frage der Dispersität und Homodispersität, ob $\frac{\delta}{\mathfrak{H}^2}$ konstant gefunden werden kann.

Diese Auffassung wird gestützt durch die besonders starke Ausgeprägtheit des Knicks bei dem mechanisch koagulierten Sol B

(Kurve IV), das im natürlichen Zustand der quadratischen Funktion sogar am besten gerecht wurde (Kurve III). Es enthält einen grobteiligen Bestandteil (Koagulat). Dieser bedingt den anfänglichen Steilanstieg, während die quadratische Abhängigkeit des unverändert hochdispersen Anteils nach einsetzender Sättigung für den grobteiligen (oberhalb des Knicks) immer mehr zur Geltung kommt.

Die Tatsache, dass das sehr alte Sol C in befriedigendem Masse in seinen Effekten der quadratischen Funktion gehorcht, ist ein weiterer, weitgehend zwingender Beweis, dass in V_2O_5-Solen kein Übergang der positiven Doppelbrechung in negative mit der Zeit eintritt.

Zusammenfassung.

1. Vanadinpentoxydsole besitzen stets positive magnetische Doppelbrechung und Dichroismus gleichen Vorzeichens, gleichviel, wie alt sie sind. Dies ist der Fall sowohl bei den Ataktosolen, als auch bei den Verdünnungen der Taktosole. Die Elementarteilchen verhalten sich gleichartig. Die Doppelbrechung wächst bei den unveränderten, feinteiligen normalen Solen weitgehend mit dem Quadrat der Feldstärke an. Abweichungen davon treten nur bei extrem grobteiligen Solen auf. Die Messung der Effekte wird erschwert durch kaum vermeidbare Strömungsdoppelbrechung infolge von Wärmekonvektionen.

2. Die bereits von früheren Autoren gefundene Erscheinung einer Teilchenauflösung durch Solverdünnung konnte magneto-optisch ebenfalls wieder beobachtet werden.

3. Die natürlichen Sole lassen sich bei genügend geringem ζ-Potential mechanisch koagulieren. Man erzielt dadurch eine erhebliche Zunahme der magneto-optischen Anisotropie. Gleichzeitig tritt starke Doppelbeugung auf.

4. Die magnetische Anisotropie besitzt keinen nachweisbaren Temperaturkoeffizienten.

5. Die Einstellung der Teilchen im Feld, sowie ihre Desorientierung stellt einen zeitlichen Vorgang dar, der einer einfachen logarithmischen Beziehung gehorcht. Er ist ebenfalls von der Temperatur praktisch unabhängig.

Herrn Prof. Dr. H. Freundlich, der die vorliegenden Untersuchungen mit lebhaftestem Interesse verfolgte und sie durch wertvolle Ratschläge wesentlich förderte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Der Brechungsindex flüssiger Gemische mit Pyridin als Komponente.

Von

N. A. Puschin und P. G. Matavulj.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 33.)

Die Bestimmung des Brechungsindex flüssiger Gemische von Pyridin mit verschiedenen Phenolen ermöglichte festzustellen, dass die Verbindungen, welche Pyridin mit den Phenolen in der kristallinischen Phase bildet, sich in unveränderter Zusammensetzung auch in den flüssigen Gemischen der Komponenten aufrechterhalten.

Wenn ein flüssiges Gemisch nicht kristallisierbar ist, so kann man, um zu entscheiden, ob die Komponenten eine Verbindung eingehen, weder die gewöhnliche noch die thermische Analyse anwenden. In diesem Falle kann manchmal die Bestimmung des Brechungsvermögens der Gemische Klarheit über diese Frage schaffen, wie das unlängst die Autoren dieser Abhandlung gezeigt haben[1]).

So sind bestimmte Verbindungen des Piperidins mit einigen Phenolen auf den $n-c$-Diagrammen ($n=$ Brechungsindex, $c=$ Konzentration) durch Maxima ausgedrückt, die aber nicht genau der Zusammensetzung der Verbindungen entsprechen, sondern auf der Konzentrationsachse nach der Seite der Komponente mit höherem Brechungsindex verschoben sind. Genauer zeigte sich die Zusammensetzung der Verbindungen auf den $\Delta n-c$-Diagrammen, wo Δn die Differenz zwischen dem experimentell beobachteten Wert des Brechungsindex und dem nach der Mischungsregel berechneten bedeutet. Dieser Satz wird durch die Bestimmung des Brechungsvermögens der Mischungen des Pyridins mit denselben Phenolen bestätigt, wie man aus den unten angeführten Resultaten ersehen kann.

Untersucht wurden Mischungen von Pyridin mit verschiedenen Phenolen bei Temperaturen, die etwas höher liegen, als die Schmelztemperatur der schwerer schmelzenden Komponente. Die Fähigkeit der Mischungen, sich unterkühlen zu lassen, ermöglichte bei einigen Systemen die Bestimmung des Brechungsindex nicht nur oberhalb

[1]) N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Z. physikal. Ch. (A) **158**, **290**. 1932.

sondern auch unterhalb der Kristallisationstemperatur. Bei fünf Systemen konnte auch der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex berechnet werden.

Zur Arbeit wurden reine Substanzen benutzt, die vor der Verwendung einer erneuerten Reinigung durch Destillation unterworfen wurden. Die Bestimmungen wurden mittels eines Refraktometers nach Abbe ausgeführt.

In den folgenden Tabellen 1 bis 8, in denen die erhaltenen Resultate angeführt sind, ist die Konzentration in Molekularprozenten ausgedrückt, dn/dt bezeichnet die Veränderung des Brechungsindex mit der Änderung der Temperatur um 1°.

Tabelle 1.
Pyridin—Phenol
bei 45°.

Molproz. Phenol	n_D^{45}	Δn^{45}
0	1·4958	—
10	1·5038	36
20	1·5111	64
25·9	1·5153	80
30	1·5179	88
40	1·5248	112
46·8	1·5288	122
50	1·5306	126
53	1·5318	125
57	1·5334	123
60	1·5344	120
69·9	1·5371	103
79·8	1·5387	75
89·5	1·5395	40
100	1·5402	—

Tabelle 2.
Pyridin—*o*-Chlorphenol
bei 25° und 50°.

Molproz. *o*-Chlorphenol	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{50}	Δn^{50}
0	1·5071	—	1·4932	—
10	1·5178	57	—	—
20	1·5277	106	—	—
30	1·5370	148	—	—
35	1·5416	169	—	—
40	1·5456	184	—	—
44·8	1·5497	200	1·5372	213
47·1	1·5511	204	1·5388	218
50·0	1·5531	209	1·5405	220
53·1	1·5547	209	1·5420	219
55	—	—	1·5427	217
56·8	1·5561	205	1·5433	214
60	1·5570	198	—	—
65	1·5584	187	—	—
70	1·5593	171	—	—
80	1·5595	122	—	—
90	1·5588	65	—	—
100	1·5573	—	1·5438	—

Tabelle 3. Pyridin—*p*-Chlorphenol bei 20° und 40°.

Molproz. *p*-Chlorphenol	n_D^{20}	Δn^{20}	n_D^{40}	Δn^{40}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 20°—40°
0	1·5100	—	1·4989	—	55·5
10·8	1·5200	36	1·5093	38	53
20	1·5282	64	1·5180	69	51
30	1·5368	91	1·5270	98	49
40	1·5447	111	1·5353	120	47

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Molproz. *p*-Chlor-phenol	n_D^{20}	Δn^{20}	n_D^{40}	Δn^{40}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 20°—40°
45	1·5482	116	1·5390	126	46
49·7	1·5512	119	1·5422	130	45
54·4	1·5540	119	1·5451	130	45
58·7	1·5563	117	1·5475	128	44
64·6	1·5591	110	1·5502	119	45
69·5	1·5610	100	1·5520	107	45
79·6	1·5641	71	1·5550	76	45
89·3	1·5666	39	1·5574	40	46
100	1·5690	—	1·5600	—	45

Tabelle 4. Pyridin—Guajacol bei 30°.

Molproz. Guajacol	n_D^{30}	Δn^{30}	Molproz. Guajacol	n_D^{30}	Δn^{30}
0	1·5045	—	54·9	1·5396	158
10	1·5125	45	57·4	1·5403	156
20	1·5205	90	59·8	1·5408	152
30	1·5282	131	70	1·5419	128
40	1·5335	149	80	1·5421	94
44·7	1·5359	156	90	1·5413	51
50	1·5380	159	100	1·5397	—
52·4	1·5389	160			

Tabelle 5. Pyridin—*o*-Kresol bei 10°, 25° und 50°.

Molproz. *o*-Kresol	n_D^{10}	Δn^{10}	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{50}	Δn^{50}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 10°—50°
0	1·5152	—	1·5071	—	1·4931	—	55·0
15·3	1·5253	48	1·5176	49	1·5045	55	51·7
25	1·5312	72	1·5236	74	1·5112	85	49·8
35·1	1·5368	98	1·5298	98	1·5177	110	48·0
44·8	1·5421	110	1·5351	115	1·5231	126	47·5
50	1·5444	113	1·5374	120	1·5256	133	46·8
54·8	1·5460	113	1·5393	120	1·5274	130	46·8
59·6	1·5477	112	1·5407	116	1·5288	126	47·0
70	1·5499	97	1·5429	100	1·5310	107	47·2
74·7	1·5504	85	1·5436	90	1·5315	94	47·2
79·9	1·5509	71	1·5438	72	1·5318	77	47·5
84·9	1·5512	56	1·5441	55	1·5320	60	47·8
89	1·5510	40	1·5439	40	1·5319	42	47·8
94·8	1·5509	18	1·5438	17	1·5318	18	47·8
100	1·5510	—	1·5440	—	1·5319	—	47·8

Tabelle 6. Pyridin—*m*-Kresol bei 25° und 50°.

Molproz. *m*-Kresol	n_D^{25}	Δn^{25}	n_D^{50}	Δn^{50}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 25°—50°
0	1·5072	—	1·4932	—	55·6
20	1·5198	62	1·5070	68	51·2
40	1·5300	100	1·5177	105	49·2
44·9	1·5322	106	1·5200	111	48·8
49·7	1·5340	109	1·5221	115	47·6
52·4	1·5349	109	1·5230	115	47·6
54·8	1·5356	108	1·5238	114	47·6
59·5	1·5369	106	1·5251	111	47·6
68·9	1·5386	93	1·5271	98	46·0
79·6	1·5393	66	1·5280	70	45·2
89·5	1·5395	36	1·5282	37	45·2
100	1·5393	—	1·5282	—	44·4

Tabelle 7. Pyridin—*p*-Kresol bei 10° und 40°.

Molproz. *p*-Kresol	n_D^{10}	Δn^{10}	n_D^{40}	Δn^{40}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 10°—40°
0	1·5157	—	1·4988	—	56·3
20·2	1·5272	55	1·5122	66	50·0
39·8	1·5370	96	1·5229	108	47·0
45·0	1·5393	104	1·5252	113	47·0
50·1	1·5412	108	1·5273	117	46·3
52·6	1·5419	109	1·5281	117	46·3
55·0	1·5427	108	1·5288	116	46·3
59·5	1·5436	104	1·5300	113	45·3
69·7	1·5450	88	1·5319	98	43·7
79·8	1·5455	64	1·5326	71	43·0
89·8	1·5453	33	1·5326	37	42·3
100	1·5450	—	1·5323	—	42·3

Tabelle 8. Pyridin—Thymol bei 20° und 60°.

Molproz. Thymol	n_D^{20}	Δn^{20}	n_D^{60}	Δn^{60}	$dn/dt \cdot 10^5$ im Intervall 20°—60°
0	1·5100	—	1·4876	—	56·0
10	—	—	1·4930	37	—
15·5	1·5167	47	1·4957	54	52·5
20·2	—	—	1·4976	65	—
30·3	1·5216	77	1·5020	92	49·0
40·0	1·5241	89	1·5053	108	47·0
44·9	1·5251	93	1·5066	112	46·2
49·7	1·5260	96	1·5077	115	45·7
54·9	1·5265	94	1·5083	112	45·5
59·8	1·5269	91	1·5086	108	45·7
65·2	1·5269	84	1·5088	99	45·2
70·4	—	—	1·5086	88	—
82·3	—	—	1·5076	58	—
84·0	1·5251	42	1·5072	51	45·0
89·5	—	—	1·5064	33	—
100	1·5229	—	1·5048	—	45·0

Für fünf von den acht angeführten Systemen sind vollständige Zustandsdiagramme bekannt, die mittels der thermischen Analyse ausgearbeitet wurden. Es zeigte sich, dass Pyridin im kristallinischen Zustand mit den in den Tabellen angeführten Phenolen, ausgenommen *m*-Kresol, Thymol und *p*-Chlorphenol, stabile äquimolekulare Verbindungen bildet, welche bei folgenden Temperaturen schmelzen:

Phenolat	− 9·3° [1]
o-Chlorphenolat	− 21·6° [1] [2]
o-Kresolat	+ 1·3° [1]
p-Kresolat	+ 2·0° [1]
Guajacolat	+ 5·6° [3]

Ausserdem bildet Pyridin mit Phenol und *p*-Kresol Verbindungen vom Typus: 2 Mol Phenol auf 1 Mol Pyridin. Gemische von Pyridin mit *m*-Kresol, Thymol und *p*-Chlorphenol in Konzentrationen nahe 50 Molproz. jeder Komponente konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden, und deshalb war es unmöglich, auf Grund der thermischen Analyse eine Entscheidung über die chemische Natur dieser Gemische zu bringen.

Betrachten wir jetzt die Resultate, die wir durch die Bestimmung des Brechungsindex erhalten haben, so sehen wir, dass in allen acht untersuchten Systemen das $n-c$-Diagramm stark konkav gegen die Konzentrationsachse verläuft. Dabei sehen wir auf drei Diagrammen: Pyridin—*o*-Chlorphenol, Pyridin—Guajacol, Pyridin—Thymol (Fig. 1) ziemlich flache Maxima, die in den zwei ersten Systemen einer Konzentration von etwa 75 Molproz. *o*-Chlorphenol bzw. Guajacol entsprechen, und im dritten System von etwa 63 Molproz. Thymol. In den drei anderen Systemen von Pyridin mit *o*-, *m*- und *p*-Kresol zeigt die Kurve kein ausgesprochenes Maximum, aber sie verläuft im Intervall von 80 bis 100 Molproz. Kresol, innerhalb der Versuchsfehler, parallel der Konzentrationsachse. In den zwei übrigen Systemen Pyridin—Phenol und Pyridin—*p*-Chlorphenol lassen sich am Diagramm keine besonderen Punkte bemerken.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersehen kann, geben die $n-c$-Diagramme der Systeme von Pyridin mit den oben erwähnten Phe-

---

[1]) Bramley, J. chem. Soc. London **109**, 469. 1915. Hatscher und Skirrow, J. Am. chem. Soc. **39**, 1939. 1917. [2]) Nach einer unveröffentlichten Arbeit von N. Puschin und I. Rikovsky. [3]) N. Puschin und B. Vajić, Monatsh. Ch. 47, 504. 1926.

nolen keinen Hinweis auf die Zusammensetzung der Verbindungen, die die Komponenten bilden.

Ein ganz anderes Bild gewähren die $\Delta n-c$-Diagramme (Fig. 1, A und B). Sie sind alle einander ähnlich und zeigen scharf ausgeprägte Maxima bei 50 Molproz., d. h. bei äquimolekularer Konzentration der Komponenten. Demnach weisen die $\Delta n-c$-Diagramme in allen acht untersuchten Systemen genau auf die Zusammensetzung der Verbindungen hin, während die Maxima auf den $n-c$-Diagrammen in allen drei oben erwähnten Fällen von der Ordinate der Verbindung in der Richtung der stärker brechenden Komponente verschoben sind.

In den Systemen Piperidin—Guajacol und Piperidin—m-Kresol[1]) fällt mit der Erhöhung der Temperatur die Differenz Δn zwischen dem experimentell beobachteten und dem nach der Mischungsregel berechneten Wert des Brechungsindex. Dies könnte man leicht dadurch erklären, dass mit der Temperaturerhöhung die exotherme Verbindung allmählich in ihre Komponenten zerfällt. Indessen bemerkt man in den Gemischen von Pyridin mit o-Kresol und o- und p-Chlorphenol, wo die

Fig. 1. Der Brechungsindex flüssiger Gemische von Pyridin mit verschiedenen Phenolen. A und B: Δn = die Differenz zwischen den experimentell beobachteten Werten und den nach der Mischungsregel berechneten. A und C: dn/dt = Änderung des Brechungsindex mit der Änderung der Temperatur um 1°.

[1]) N. Puschin und P. Matavulj, loc. cit.

Komponenten gleichfalls exotherme[1]) Verbindungen bilden, eine entgegengesetzte Erscheinung: Mit der Temperaturerhöhung wächst Δn und demnach auch die Krümmung der Kurve $n-c$. Dieselbe Erscheinung wurde auch im System Piperidin–Thymol bemerkt[2]).

Der Temperaturkoeffizient ist für fünf Systeme bestimmt worden: Pyridin—*p*-Chlorphenol, *o*-, *m*-, *p*-Kresol und Thymol. In drei Fällen, und zwar in den Systemen Pyridin—*o*-Kresol, *p*-Chlorphenol und Thymol, zeigte das Temperaturkoeffizientendiagramm $dn/dt-c$ ein sehr charakteristisches Verhalten: Es besteht aus zwei Ästen, die sich bei der Konzentration von 50 Molproz. schneiden. Demnach kann man in diesen Systemen, auch aus der Temperaturkoeffizientenkurve, auf das Vorhandensein der äquimolekularen Verbindungen schliessen, ähnlich wie es in den Systemen Piperidin—*m*-Kresol und Piperidin–Guajacol der Fall war. In den zwei übrigen Fällen (Pyridin—*m*- und *p*-Kresol) gibt das Temperaturkoeffizientendiagramm ein weniger ausgeprägtes Bild.

Zusammenfassung.

Es wurde der Brechungsindex flüssiger Gemische von Pyridin mit Phenol, *o*- und *p*-Chlorphenol, *o*-, *m*-, *p*-Kresol, Thymol und Guajacol untersucht.

Es wurde gezeigt, dass das $\Delta n-c$-Diagramm in allen acht Fällen klar darauf hinweist, dass auch in den flüssigen Gemischen der erwähnten Substanzen sich die äquimolekulare Verbindung befindet, die die Komponenten im kristallinischen Zustand bilden.

Dasselbe lässt auch das Diagramm: Temperaturkoeffizient—Konzentration ($dn/dt-c$) für die Systeme Pyridin—*o*-Kresol, *p*-Chlorphenol und Thymol schliessen.

Herrn Dr. I. Rikovsky, der uns bei der Ausführung der Messungen behilflich war, sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

[1]) Bramley, J. chem. Soc. London **109**, 496. 1915. [2]) N. Puschin und P. Matavulj, loc. cit.

Belgrad, Chemisches Institut der medizinischen Fakultät.

Zur Theorie der gemeinsamen Entladung verschiedener Ionenarten.

Von

O. Essin.

(Eingegangen am 20. 11. 32.)

Es werden die Gleichungen für gemeinsame Entladung verschiedener Ionensorten an einer Elektrode und für die Stromverteilung zwischen verschiedenen in der Lösung wandernden Ionenarten abgeleitet. Die Gleichungen lassen eine Erklärung für früher gefundene Gesetzmässigkeiten zu, die für die gemeinsame Entladung der $Zn^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen sowie auch für die elektrolytische Bildung des Ammonium- bzw. Natriumpersulfats gefunden werden.

In jeder Elektrolyse finden gewöhnlich zwei sich prinzipiell unterscheidende Prozesse statt: a) Die Wanderung der Ionen zu den Elektroden und b) Entladung der Ionen an diesen. Wenn im ersten Falle die Ionen sich nur von einem Punkt der Lösung zum anderen bewegen, ohne irgendeine merkliche Änderung ihrer Natur zu erfahren, so wird im zweiten Falle hauptsächlich die Änderung der Ionen stattfinden, während die Ionenwanderung fast völlig ausbleibt. Beide Prozesse, einer nur in gewissen Fällen, der zweite meistens, bestimmen die Stromausbeute.

I. Die Betrachtung der Stromverteilung zwischen den in der Lösung wandernden Ionen gibt die gewissen Gesetzmässigkeiten, die besonders schön in der Gleichung von F. Foerster und F. Jorre[1]) (die eine Abhängigkeit für die Stromausbeute an Alkali für die Diaphragmenmethode der Alkalichloridzerlegung abgeleitet haben) bestätigt werden. Diese Gleichung kann man auch für die Elektrolyse der anderen Salze anwenden[2]). Bekanntlich verteilt sich der Strom zwischen in der Lösung befindlichen Elektrolyten annähernd proportional ihren relativen, den gegebenen Elektrolytkonzentrationen entsprechenden spezifischen Leitfähigkeiten, d. h.:

$$\frac{\varkappa_j}{\sum_1^n \varkappa_i}$$

[1]) F. Foerster und F. Jorre, Z. anorg. Ch. **23**, 158. 1899. [2]) O. Essin, Z. Elektrochem. **35**, 492. 1929.

oder, da $\varkappa_i = f_{\lambda_i} c_i (l_{K_i} + l_{A_i})$ ist, so

$$\frac{f_{\lambda_j} c_j (l_{K_j} + l_{A_j})}{\sum_1^n f_{\lambda_i} c_i (l_{K_i} + l_{A_i})}.$$

Der jedem Elektrolyten entsprechende Stromanteil wird zwischen den Ionen des Elektrolyten proportional ihrer Überführungszahlen verteilt:

$$n_{K_j} = \frac{l_{K_j}}{l_{K_j} + l_{A_j}} \quad \text{und} \quad n_{K_j} = \frac{l_{A_j}}{l_{K_j} + l_{A_j}} .$$

Auf diese Weise kann der Stromanteil, den eine beliebige Ionensorte überträgt, folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{f_{\lambda_j} l_j c_j}{\sum_1^n f_{\lambda_i} l_i c_i}.$$

Da die Ionenbeweglichkeit (l_i) die Bewegungsfähigkeit der gegebenen Ionensorte in reinem Lösungsmittel bei völliger Abwesenheit von Einflüssen der anderen Ionenarten charakterisiert, und der Leitfähigkeitskoeffizient (f_{λ_i}) die Einwirkung des Kraftfeldes der anderen Ionensorten zeigt, so kann man die Grössen $l_i f_{\lambda_i} = \varphi_i$ und $\varphi_i c_i$ als „Bewegungsfähigkeitskoeffizient" und „Bewegungsfähigkeit" bezeichnen. Man kann mit anderen Worten sagen, dass der Strom sich zwischen verschiedenen in der Lösung wandernden Ionenarten proportional ihren Bewegungsfähigkeiten verteilt:

$$\frac{c_j \varphi_j}{\sum_1^n c_i \varphi_i} \ldots \tag{1}$$

Weiter zeigt man, dass der Strom zwischen an der Elektrode sich entladenen Ionensorten nach einem analogen Gesetz verteilt wird.

Die erhaltene Beziehung (1) lässt sich für die Erklärung der früher gefundenen Abhängigkeiten zwischen Stromausbeute und Ionenkonzentrationen im Elektrolyten anwenden.

a) So z. B. kann man sehr leicht die Formel von F. Foerster und F. Jorre ableiten: In der Lösung befinden sich $Me^{\cdot}$-, X'- und OH'-Ionen mit den Konzentrationen $c_{Me^{\cdot}}$, $c_{X'}$ und $c_{OH'}$. Wenn durch die Lösung 1 F fliesst, so entsteht im Katholyten 1 OH' und geht in den Anolyten entsprechend der Beziehung (1) über:

$$\frac{c_{OH'} \varphi_{OH'}}{c_{Me^{\cdot}} \varphi_{Me^{\cdot}} + c_{X'} \varphi_{X'} + c_{OH'} \varphi_{OH'}}.$$

Dann wird die Stromausbeute an Alkali gleich sein:

$$A_{OH'} = 1 - \frac{c_{OH'}\varphi_{OH'}}{c_{Me^\cdot}\varphi_{Me^\cdot} + c_{X'}\varphi_{X'} + c_{OH'}\varphi_{OH'}}$$

$$= 1 - \frac{c_{OH'} f_{\lambda_{MeOH}} (l_{Me^\cdot} + l_{OH'}) n_{OH'}}{c_{OH'} f_{\lambda_{MeOH}} (l_{Me^\cdot} + l_{OH'}) + c_{X'} f_{\lambda_{MeX}} (l_{Me^\cdot} + l_{X'})}$$

(da $c_{Me^\cdot} = c_{X'} + c_{OH'}$), und schliesslich:

$$A = 1 - \frac{n_{OH'}}{1 + K \frac{c_{X'}}{c_{OH'}}}.$$

b) Es wurde festgestellt, dass die Stromausbeute an Persulfat bei der Ammoniumpersulfatbildung und bei der Stromdichte $\geqq 2$ A/cm² (bei welcher alle SO_4''-Ionen zu S_2O_8''-Ionen oxydiert werden) durch die Gleichung:

$$A_{S_2O_8''} = \frac{c_4}{c_4 + c_8}$$

bestimmt wird; wo c_4 und c_8 die Konzentrationen der SO_4''- bzw. S_2O_8''-Ionen in jedem gegebenen Moment der Elektrolyse sind[1]).

Wenn man annimmt, wie es bei der elektrolytischen Bildung des Natriumdithionat gemacht wurde[2]), dass sich nur OH'-Ionen entladen:

$$2OH' - 2\ominus \rightarrow H_2O + O$$

und an der Anode eine Sauerstoffschicht bilden, so werden mit ihr alle SO_4''-Ionen oxydieren:

$$2SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2OH'.$$

Dagegen in den Stellen der Elektrode, zu denen die S_2O_8''-Ionen ankommen (welche sich nicht weiter oxydieren können), muss Sauerstoff entwickelt werden. Das Verhältnis zwischen den Stromausbeuten an Persulfat und an Sauerstoff wird dann gleich dem Verhältnis der Bewegungsfähigkeiten der SO_4''- und S_2O_8''-Ionen sein, d. h.:

$$\frac{A}{1 - A} = \frac{c_4 f_{\lambda_4} l_4}{c_8 f_{\lambda_8} l_8}.$$

Da $l_4 = l_8$[3]) ist und man f_{λ_4} nach der F. FOERSTER und F. JORRE[4]) annähernd gleich f_{λ_8} setzen kann, so wird:

$$A_{S_2O_8''} = \frac{c_4}{c_4 + c_8}.$$

---

[1]) O. ESSIN, Z. Elektrochem. **32**, 267. 1926. [2]) O. ESSIN, Z. Elektrochem. **34**, 78. 1928. [3]) MOELLER, Z. physikal. Ch. **12**, 560. 1893. F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 108. 1922. [4]) F. FOERSTER und F. JORRE, loc. cit.

c) Im Falle der Natriumpersulfatbildung, wo die SO_4''-, SO_5''- und S_2O_8''-Ionen in der Elektrolyse teilnehmen, wurde gezeigt, dass die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff ($S_2O_8'' + SO_5''$) durch die Formel bestimmt werden konnte[1]):

$$A_{S_2O_8''+SO_5''} = \frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8}.$$

In Wirklichkeit wird diese Formel durch den Prozess der H_2SO_5-Zersetzung und durch den Umstand, dass nicht alle SO_4''-Ionen durch den Anodensauerstoff oxydiert werden, kompliziert. Im Falle der Ammoniumpersulfatbildung kommen diese Verhältnisse nur bei den Stromdichten in Frage, die niedriger als 2 A/cm² sind[2]).

Angenommen, dass sich, wie im letzten Falle, nur OH'-Ionen entladen und nur SO_4''-Ionen oxydiert werden, erhalten wir

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{c_5\varphi_5}{c_4\varphi_4} \quad \text{und} \quad \frac{A_3}{A_1} = \frac{c_8\varphi_8}{c_4\varphi_4},$$

wo A_1 die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, A_2 und A_3 die Stromausbeuten des Sauerstoffs sind, die infolge des Zukommens der SO_5''- und S_2O_8''-Ionen zu der Anode auftreten. Da $A_1 + A_2 + A_3 = 1$, so wird:

$$A_1 = \frac{c_4\varphi_4}{c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_8\varphi_8}$$

sein; oder wenn man, wie im letzten Falle, annimmt, dass alle f_{λ_i} und alle l_i gleich sind:

$$A_{S_2O_8''+SO_5''} = \frac{c_4}{c_4 + c_5 + c_8}.$$

II. Wenn man für die Stromverteilung zwischen in der Lösung wandernden Ionenarten gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten hat, so sind sie für die Stromverteilung zwischen an der Elektrode entladenen Ionen noch nicht gefunden. Man nimmt oftmals an, dass der Strom sich proportional den Bruttokonzentrationen der Ionensorten bei der umkehrbaren Entladung[3]) und proportional den Ordinaten der Stromdichtepotentialkurven $\left(\frac{D_1}{D_1 + D_2}\right)$ bei der nichtumkehrbaren Elektrolyse[4]) verteilt. Hier sind aber folgende Fragen zu stellen: Müssen tatsächlich die Ionen sich bei der umkehrbaren Entladung immer proportional ihren Konzentrationen entladen? Wie kann man experi-

[1]) O. Essin und E. Alfimowa, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 44. 1932. [2]) O. Essin und E. Krylow, Z. Elektrochem. **33**, 107. 1927. [3]) R. Abegg, Z. Elektrochem. **12**, 457. 1906. E. Heinerth, Z. Elektrochem. **37**, 61. 1931. O. Essin, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 41. 1931. [4]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. S. 289, 362. 1922. R. Kremann und Robert Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, S. 89 bis 95. 1931.

mentell z. B. in wässeriger Lösung die wirklichen Stromdichtepotentialkurven für mehr elektronegative Kationen als H'-Ionen finden, die nicht durch die Mitentladung der $H^{\cdot}$-Ionen kompliziert würden? Inwieweit ist es richtig, die für die einzelnen Ionensorten gefundenen Stromdichtepotentialkurven für die gemeinsame Entladung zu benutzen und den Einfluss der sich gemeinsam entladenden Ionen auf sie zu vernachlässigen? Wie kann man aus dem allgemeinen Satz über nichtumkehrbare Entladung $\left(A_1 = \frac{D_1}{\sum_1^n D_i}\right)$ einen Schluss über die Gesetzmässigkeiten, die für umkehrbare Elektrolyse gelten, ziehen, wenn die Stromdichtepotentialkurven bei Abwesenheit der Polarisation und der für die gemeinsamen umkehrbaren Entladung nötigen Gleichheit der umkehrbaren Potentiale in der Nähe der Abszissenachse zusammenfliessen?

Im folgenden sucht der Verfasser eine Theorie der gemeinsamen Entladung zu geben.

Wir nehmen an, dass der Strom sich zwischen entladenden Ionenarten bei einer nichtumkehrbaren bzw. umkehrbaren Elektrolyse proportional (nach der Analogie mit der Stromverteilung zwischen wandernden Ionensorten) ihren relativen „Entladungsfähigkeiten" verteilt, d. h. die Stromausbeute für eine beliebige Ionensorte gleich

$$A_j = \frac{c_j \psi_j}{\sum_1^n c_i \psi_i} \cdots \qquad (2)$$

ist, und das Verhältnis zwischen der Stromausbeute zweier Ionenarten gleich

$$\frac{A_i}{A_K} = \frac{c_i \psi_i}{c_K \psi_K} \cdots \qquad (3)$$

ist, wo c_i die Bruttokonzentration der Ionen und ψ_i der Koeffizient der „Entladungsfähigkeit" sind. Unsere Aufgabe wird sein, den Ausdruck für ψ_i zu finden.

Nichtumkehrbare Elektrolyse. Herrscht an der Elektrode ein Potential ε und entladen sich an ihr verschiedene Ionenarten, so kann man für jede Sorte der Ionen, z. B. fürs erste, folgende Beziehungen schreiben:

$$\varepsilon = \mp \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\Phi' P'}{f' c'} \cdots \qquad (4)$$

$$\varepsilon_1 = \mp \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\Phi_0' P_0'}{f_0' c_0'} \cdots \qquad (5)$$

Elektrolytische Lösungstension (P') und Ionenkonzentration in der Doppelschicht (c') bei der nichtumkehrbaren Elektrolyse unterscheiden sich von der bei umkehrbarer Elektrolyse (P_0' und c_0') und sind Funktionen der Stromdichte:

$$P' = P_0' \pm a_1 D_1 \pm a_2 D_1^2 \pm a_3 D_1^3 \pm \cdots$$
$$C' = c_0' \mp b_1 D_1 \mp b_2 D_1^2 \mp b_3 D_1^3 \cdots$$

In erster Annäherung kann man annehmen, dass

$$P' = P_0' \pm a_1 D_1 \quad \text{und} \quad c' = c_0' \mp b_1 D_1.$$

Subtrahiert man die Gleichung (5) von der Gleichung (4) und setzt

$$e^{\mp \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)}{RT} n_1 F} = e^{\mp \alpha_1} \quad \text{und} \quad \frac{f_0' c_0'}{\Phi_0' P_0'} = e^{\mp \frac{\varepsilon_1 n_1 F}{RT}} = e^{\pm \beta_1},$$

so erhält man

$$D_1 = \frac{c_0' f_0' \left(\frac{f'}{f_0'} e^{\mp \alpha_1} - \frac{\Phi'}{\Phi_0'} \right)}{(a_1 \Phi' e^{\mp \beta_1} + b_1 f' e^{\mp \alpha_1})} \cdots \tag{6}$$

und ähnlich

$$D_2 = \frac{c_0'' f_0'' \left(\frac{f''}{f_0''} e^{\mp \alpha_2} - \frac{\Phi''}{\Phi_0''} \right)}{(a_2 \Phi'' e^{\mp \beta_2} + b_2 f'' e^{\mp \alpha_2})} \cdots \tag{7}$$

Da D_1 und D_2 die Anteile der gesamten Stromdichte sind, die für die Entladung der ersten bzw. zweiten Ionenart verbraucht werden, so ist das Verhältnis der Stromausbeuten für diese Ionensorten gleich:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{c_0' f_0' \left(\frac{f'}{f_0'} e^{\mp \alpha_1} - \frac{\Phi'}{\Phi_0'} \right) (a_2 \Phi'' e^{\pm \beta_2} + b_2 f'' e^{\mp \alpha_2})}{c_0'' f_0'' \left(\frac{f''}{f_0''} e^{\mp \alpha_2} - \frac{\Phi''}{\Phi_0''} \right) (a_1 \Phi' e^{\pm \beta_1} + b_1 f' e^{\mp \alpha_1})} = \frac{c_0' \psi_1}{c_0'' \psi_2} \cdots \tag{8}$$

Daraus folgt, dass

$$\psi_j = \frac{f_0^{(j)} \left(\frac{f^{(j)}}{f_0^{(j)}} e^{\mp \alpha_j} - \frac{\Phi^{(j)}}{\Phi_0^{(j)}} \right)}{(a_j \Phi^{(j)} e^{\pm \beta_j} + b_j f^{(j)} e^{\mp \alpha_j})}.$$

Die gefundene Gleichung (8) lässt eine Erklärung für einige Resultate der Arbeit von P. Sauerwald[1]) geben, der gezeigt hat, dass bei der gemeinsamen Entladung der $Zn^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen aus ihren Sulfatlösungen das Verhältnis der Konzentrationen der abgeschiedenen Metalle $\left(\frac{[Cu]}{[Zn]}\right)$ mit Vergrösserung der Stromdichte zum Verhältnis der Bruttokonzentrationen der Ionen in der Lösung strebt, d. h.:

$$\frac{[Cu]}{[Zn]} = \frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}$$

---

[1]) P. Sauerwald, Z. anorg. Ch. **111**, 243. 1920. Vgl. auch die Arbeit von W. Greutzfeld (Z. anorg. Ch. **121**, 25. 1922) mit anderen Metallpaaren.

oder mit anderen Worten:

$$\frac{A_{Cu}}{A_{Zn}} = \frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Vernachlässigt man die Polarisation in der metallischen Phase im Vergleich mit der Konzentrationspolarisation in der Kathodenschicht des Elektrolyten[1]) (d. h. wenn man annimmt, dass $a_1 = a_2 = 0$, $\Phi' = \Phi_0'$ und $\Phi'' = \Phi_0''$ sind), dann erhält man nach der Gleichung (8):

$$\frac{A_{Cu}}{A_{Zn}} = \frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}} f_0' \left(\frac{1}{f_0' b_1} - \frac{e^{+\alpha_1}}{f' b_1}\right)}{c_{Zn^{\cdot\cdot}} f_0'' \left(\frac{1}{f_0'' b_2} - \frac{e^{+\alpha_2}}{f'' b_2}\right)}.$$

Vergrössert man die Stromdichte bis zu einem sehr grossen Wert ($D \rightarrow \infty$), so strebt das Kathodenpotential zur negativen Unendlichkeit ($\varepsilon \rightarrow -\infty$) und die Grössen $e^{+\alpha_1}$ und $e^{+\alpha_2}$ $\left[\alpha_i = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_i) n_i F}{RT}\right]$ zur Null. Das Stromausbeuteverhältnis wird dann gleich sein:

$$\lim \left[\frac{A_{Cu}}{A_{Zn}}\right]_{\varepsilon \rightarrow -\infty} = \frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}} b_2}{c_{Zn^{\cdot\cdot}} b_1}.$$

Wenn man nur mit der Konzentrationspolarisation zu tun hat, so sind die Koeffizienten b_1 und b_2 durch die Ionenvalenzen und Diffusionskoeffizienten der $CuSO_4$- und $ZnSO_4$-Salze $\left(\frac{\delta}{n_i F d_i} = b_i\right.$, wo δ die Dichte der Diffusionsschicht und d_i der Diffusionskoeffizient sind) zu bestimmen. Da die Valenzen der Ionen und Diffusionskoeffizienten in diesem Falle gleich sind[2]), so ist $b_1 = b_2$. Daraus folgt, dass:

$$\lim \left|\frac{A_{Cu}}{A_{Zn}}\right|_{\varepsilon \rightarrow -\infty} = \frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}$$

Umkehrbare Elektrolyse. Bei dem Übergang zur umkehrbaren Elektrolyse muss man in der Gleichung (8) $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\Phi' = \Phi_0'$, $\Phi'' = \Phi_0''$, $f' = f_0'$ und $f'' = f_0''$ setzen, dann wird:

$$\lim \left|\frac{A_2}{A_2}\right|_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1 = \varepsilon_2} = \frac{n_1 c_0' f_0'}{n_2 c_0'' f_0''} \cdot \frac{(a_2 \Phi_0'' e^{\pm \beta_2} + b_2 f_0'')}{(a_1 \Phi_0' e^{\pm \beta_1} + b_1 f_0')}$$

sein. Angenommen, dass die Polarisation nur infolge der Verschieden-

[1]) Vgl. z. B. F. SPITZER (Z. Elektrochem. 11, 345. 1905), der gezeigt hat, dass elektrolytisch abgeschiedene Cu und Zn sich sehr leicht legieren. [2]) Nach der Theorie von W. NERNST kann man die Diffusionskoeffizienten der Elektrolyten aus der Beziehung: $\frac{1}{d} = \left(\frac{1}{l_K} + \frac{1}{l_A}\right)\frac{F}{2RT}$ ermitteln; da $l_{Cu^{\cdot\cdot}} = l_{Zn^{\cdot\cdot}} = 46$ (KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 214. 1916) ist, so wird $d_{CuSO_4} = d_{ZnSO_4}$ sein.

heit zwischen der Ionenkonzentration in der Kathodenschicht und in dem ganzen Elektrolyten und zwischen der Substanzkonzentration an der Elektrode und in der ganzen Elektrodenmasse entsteht (einfachster Fall), dann können die Polarisationskoeffizienten a_1, a_2, b_1 und b_2 durch folgende bekannte Beziehungen ausgedrückt werden:

$$a_1 = \frac{\delta}{n_1 F d_1'}, \quad a_2 = \frac{\delta}{n_2 F d_2'}, \quad b_1 = \frac{\delta}{n_1 F d_1} \quad \text{und } b_2 = \frac{\delta}{n_2 F d_2}.$$

Die Dichte der Diffusionsschicht strebt beim Übergang von nichtumkehrbarer zu umkehrbarer Elektrolyse zur Null und das Stromausbeuteverhältnis wird dann gleich:

$$\lim \left|\frac{A_1}{A_2}\right|_{\varepsilon \to \varepsilon_1 = \varepsilon_2} = \frac{n_1^2 c_0' f_0'}{n_2^2 c_0'' f_0''} \cdot \frac{\left(\frac{\Phi_0''}{d_2'} e^{\pm \beta_1} + \frac{f_0''}{d_2}\right)}{\left(\frac{\Phi_0'}{d_1'} e^{\pm \beta_2} + \frac{f_0'}{d_1}\right)} \ldots \tag{9}$$

Die Gleichung für umkehrbare Elektrolyse kann auch anders gefunden werden. Bei umkehrbarer gemeinsamer Entladung müssen die Potentiale der verschiedenen Ionensorten immer einander gleich sein, d. h.:

$$\varepsilon_1 = \mp \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{\Phi_0' P_0'}{f_0' c_0'} = \varepsilon_2 = \mp \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\Phi_0'' P_0''}{f_0'' c_0''}$$

oder

$$\left(\frac{\Phi_0' P_0'}{f_0' c_0'}\right)^{n_2} = \left(\frac{\Phi_0'' P_0''}{f_0'' c_0''}\right)^{n_1}.$$

Differenziert man die letzte Beziehung und ersetzt dP_0' und dP_0'' aus den Gleichungen $dP_0' = -v dc_0'$ und $dP_0'' = -v dc_0''$ (die zeigen, dass die Menge der Substanz, die im Elektrolyten abnimmt, gleich der Menge ist, die an der Elektrode zunimmt), so wird:

$$\frac{dc_0'}{dc_0''} = \frac{n_1 c_0' f_0'}{n_2 c_0'' f_0''} \cdot \frac{\left[f_0'' + c_0'' \frac{df_0''}{dc_0''} + v e^{\pm \beta_2}\left(\Phi_0'' + P_0'' \cdot \frac{d\Phi_0''}{dP_0''}\right)\right]}{\left[f_0' + c_0' \frac{df_0'}{dc_0'} + v e^{\pm \beta_1}\left(\Phi_0' + P_0' \frac{d\Phi_0'}{dP_0'}\right)\right]}.$$

Da $A_1 dF = v_0 n_1 dc_0'$ und $A_2 dF = v_0 n_2 dc_0''$, so erhält man:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{n_1 dc_0'}{n_2 dc_0''} = \frac{n_1^2 c_0' f_0'}{n_2^2 c_0'' f_0''} \cdot \frac{\left[f_0'' + c_0'' \frac{df_0''}{dc_0''} + v e^{\pm \beta_2}\left(\Phi_0'' + P_0'' \frac{d\Phi_0''}{dP_0''}\right)\right]}{\left[f_0' + c_0' \frac{df_0'}{dc_0'} + v e^{\pm \beta_1}\left(\Phi_0' + P_0' \frac{d\Phi_0'}{dP_0'}\right)\right]}. \tag{10}$$

Ein besonderes Interesse bietet die umkehrbare gemeinsame Entladung verschiedener Kationen eines Metalls. So hat R. Abegg[1]) experimentell gezeigt, dass der Strom bei der Abscheidung bzw. Auflösung des Quecksilbers aus der Gleichgewichtslösung der $Hg_2(NO_3)_2$-

[1]) R. Abegg, loc. cit.

und $Hg(NO_3)_2$-Salzen proportional den Bruttokonzentrationen der $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen verteilt wird:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}}.$$

Wendet man auf diesen Fall die Gleichung (9) an, so muss man annehmen, dass $d_1' = d_2' = \infty$, da die beiden Ionen bei der Entladung dasselbe Metall bilden, und dass die Diffusion in der metallischen Phase momentan verläuft. Ausserdem darf man $d_{Hg_2^{\cdot\cdot}} = d_{Hg^{\cdot\cdot}}$ setzen, dann erhält man aus der Gleichung (9), dass

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_0'}{c_0''} = \frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}}.$$

Andererseits folgt aus dem Gleichgewicht:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg$$

dass

$$\frac{c_0'}{c_0''} = K.$$

Differenziert man diese letzte Gleichung, so erhält man

$$\frac{dc_0'}{dc_0''} = \frac{c_0' f_0' \left(f_0'' + c_0'' \frac{df_0''}{dc_0''}\right)}{c_0'' f_0'' \left(f_0' + c_0' \frac{df_0'}{dc_0'}\right)} \ldots \quad (11)$$

Nimmt man für die Aktivitätskoeffizienten die erste Annäherung von Debye[1]):

$$\ln f_0' = -0{\cdot}821\, n_1^2 \sqrt{\Gamma} \quad \text{und} \quad \ln f_0'' = -0{\cdot}821\, n_2^2 \sqrt{\Gamma},$$

wo $\Gamma = c_0' n_1^2 + c_0'' n_2^2 + c_0''' n_3^2$ und $c_0''' = c_0' + 2c_0''$ die NO_3'-Ionenkonzentration sind, so erhält man

$$\frac{df_0'}{dc_0'} = -f_0' \cdot \frac{n_1^2 + n_2^2 \frac{dc_0''}{dc_0'} + n_3^2 + 2\, n_3^2 \frac{dc_0''}{dc_0'}}{2\sqrt{\Gamma}}\, 0{\cdot}821\, n_1^2,$$

und

$$\frac{df_0''}{dc_0''} = -f_0'' \frac{n_2^2 + n_1^2 \frac{dc_0'}{dc_0''} + 2\, n_3^2 + n_3^2 \frac{dc_0'}{dc_0''}}{2\sqrt{\Gamma}}\, 0{\cdot}821\, n_2^2.$$

In unserem Falle sind $n_1 = n_2 = 2$ und $n_3 = 1$. Setzen wir $\frac{df_0'}{dc_0'}$ und $\frac{df_0''}{dc_0''}$ in die Gleichung (11) ein und lösen sie für $\frac{dc_0'}{dc_0''}$, so finden wir:

$$\frac{dc_0'}{dc_0''} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{c_0'}{c_0''} = \frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}}.$$

Auf diese Weise geben die Gleichungen (9) und (10) eine Erklärung für die von R. Abegg gefundene Gesetzmässigkeit.

---

[1]) Debye und Hückel, Physikal. Z. **24**, 185, 305, 334. 1923. **25**, 97. 1924. Schärer, Physikal. Z. **25**, 145. 1924. A. B. Brodsky, Z. Elektrochem. **35**, 833. 1929.

Zusammenfassung.

1. Das Prinzip, auf dem die Ableitung der Formel von F. FOERSTER und F. JORRE beruht, benutzend, wurde gezeigt, dass der Strom sich zwischen den verschiedenen in der Lösung wandernden Ionensorten proportional ihren relativen „Bewegungsfähigkeiten" verteilt, d. h.:

$$\frac{c_j l_j f_{\lambda_j}}{\sum_1^n c_i l_i f_{\lambda_i}},$$

wo c_j die Bruttokonzentrationen der Ionen der gegebenen Sorten, l_j die Ionenbeweglichkeit und f_{λ_j} der Leitfähigkeitskoeffizient sind. Die gefundene Beziehung lässt die früher gefundenen Gesetzmässigkeiten für elektrolytische Bildung des Ammonium- bzw. Natriumpersulfats erklären.

2. Es wurde die Ableitung der Gleichung für Stromverteilung zwischen verschiedenen, gleichzeitig an der Elektrode entladenen Ionenarten für nichtumkehrbare bzw. umkehrbare Elektrolyse gegeben. Ähnlich der Stromverteilung zwischen den in der Lösung wandernden Ionen verteilt sich der Strom zwischen gemeinsam entladenen Ionensorten proportional ihren relativen „Entladungsfähigkeiten", d. h.:

$$A_j = \frac{c_j \psi_j}{\sum_1^n c_i \psi_i}.$$

Aus den erhaltenen allgemeinen Gleichungen kann man leicht die Beziehungen finden, die P. SAUERWALD für die gemeinsame Entladung der $Zn^{..}$- und $Cu^{..}$-Ionen, W. GREUTZFELD für eine Reihe von Metallpaaren und R. ABEGG für gemeinsame Entladung und Auflösung der $Hg_2^{..}$- und $Hg^{..}$-Ionen konstatiert haben.

Sverdlovsk, Elektrochem. Laborat. d. Ural. Physikal.-Chem. Forschungsinstitut „Uralphyschim".

Primärreaktion und Sekundärreaktion der Eiweisskörper mit Säuren und Basen.

Von

Günter Viktor Schulz und G. Ettisch.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 33.)

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zwischen einem Protein und einer Base zeigt, dass diese sich aus zwei vollkommen verschiedenen Teilreaktionen zusammensetzt: Einer momentan verlaufenden Primärreaktion und einer viele Stunden dauernden Sekundärreaktion, die sich beide in einer Bindung von Hydroxylionen an das Protein äussern. Die Primärreaktion ist, wie nachgewiesen wird, eine reine Ionenreaktion. Sie verläuft nach dem Massenwirkungsgesetz im Sinne der BJERRUMschen Zwitterionentheorie. Die Sekundärreaktion besteht in einem tieferen Eingriff in den chemischen Bau des Proteinmoleküls, der bei geringerer Alkalität reversibel ist und bei höherer Alkalität zu einer irreversiblen Aufspaltung und Zerstörung des Proteinmoleküls führt. — Bei der Reaktion von Proteinen mit Säuren scheint die Sekundärreaktion in den bisher untersuchten Fällen nur sehr schwach ausgeprägt zu sein.

1. Zwei Auffassungen der Säure- und Basenbindung durch Proteine.

Es wird vielfach die Ansicht vertreten, dass die Säure- und Basenbindung der Proteine durch Adsorption zustande käme. Diese Auffassung geht wohl von der Überlegung aus, dass bei der ausserordentlichen Grösse der Eiweissmoleküle die Wirkung der in sie eingebauten einzelnen sauren und basischen Gruppen nicht ungestört vor sich gehen könne, sondern dass das Molekül als Ganzes reagiere, entweder nur mit seiner Oberfläche (reine Adsorption) oder „durch und durch“ in permutoider Weise. Einige sehr auffallende Erscheinungen, wie die grosse Abhängigkeit der Viscosität und des TYNDALL-Lichtes von der Wasserstoffionenkonzentration sowie die scheinbar sehr langsame Einstellung des Gleichgewichts bestärkten den Gedanken, dass es sich hier um Vorgänge handelt, die grundsätzlich nicht mit solchen an niedermolekularen Substanzen verglichen werden könnten.

Andererseits wird aber schon seit längerer Zeit die Ansicht vertreten, dass die Säure- und Basenbindung der Proteine eine reine Ionenreaktion sei, die sich nicht wesentlich von der Reaktion eines niedermolekularen Ampholyten — z. B. einer Aminosäure — mit Säuren und Basen unterscheide. Diese Auffassung konnte durch eine

ganze Reihe von Gründen gestützt werden, ohne dass es allerdings bis heute gelungen wäre, einen Beweis für sie zu liefern, der allgemein und vollständig anerkannt worden wäre. Sie wurde zunächst durch den Befund gestützt, dass die Bindung in stöchiometrischem Verhältnis erfolgt. D. h., bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen an $H^{\cdot}$ bzw. OH'-Ionen nähert sich die gebundene Menge Säure bzw. Base einem Sättigungswert, der der Konzentration an Eiweiss proportional ist und für verschiedene starke Säuren und Basen recht gut übereinstimmt[1]). Einem Gramm Eiweiss entspricht also hiernach ein bestimmtes Säure- und Basenäquivalent[2]).

Die Frage nach der chemischen Natur der bindenden Gruppen muss heute für diese Auffassung im Sinne der Bjerrumschen Zwitterionentheorie[3]) beantwortet werden. Ihr zufolge ist das Eiweissmolekül im isoelektrischen Zustand ein weitgehend dissoziiertes vielwertiges Zwitterion mit hauptsächlich Amino- und Carboxylgruppen als ionogenen Gruppen. Die Bindung der Hydroxylionen käme dann durch einen Dissoziationsrückgang der basischen Gruppen, die Bindung der Wasserstoffionen durch einen Dissoziationsrückgang der sauren Gruppen zustande, gemäss den Gleichungen

$$RCOO' + H^{\cdot} = RCOOH \qquad (1)$$

$$RNH_3^{\cdot} + OH' = RNH_2 + H_2O. \qquad (2)$$

Diese Auffassung wurde für Eiweisskörper zuerst von Meyerhof[4]) gestützt, indem er zeigte, dass die Wärmetönung bei der Säure- und Basenbindung durch Aminosäuren und Eiweisskörper der Reaktionswärme von Vorgängen entsprach, die durch die Gleichungen (1) und (2) dargestellt werden können. Später zeigte H. H. Weber[4]), dass auch die bei diesem Vorgang auftretenden Volumenkontraktionen und -dilatationen in Lösungen von Eiweisskörpern und Aminosäuren übereinstimmend die Grösse hatten, die die Bjerrumsche Theorie forderte.

[1]) Die Übereinstimmung bei verschiedenen Säuren ist bei Kuentzel (Bioch. Z. **209**, 326. 1929) nicht so gross wie bei J. Loeb, doch sind auch bei ihm die Abweichungen nicht wesentlich grösser, als auf Grund der verschiedenen und in ihrer Wirkung nicht immer leicht zu übersehenden Aktivitätskoeffizienten zu erwarten wäre. [2]) Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine, Dresden 1912. Manabe und Matula, Bioch. Z. **52**, 369. 1913. Pauli und Hirschfeld, Bioch. Z. **62**, 245. 1914. Jaques Loeb, Die Eiweisskörper, Berlin 1924. Weitere Literatur bei Pauli und Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929. [3]) Bjerrum, Z. physikal. Ch. **104**, 147. 1923; **106**, 219. 1923; Ergebn. exakt. Naturw. 5, 125. 1925. L. Ebert, Z. physikal. Ch. **121**, 385. 1926. [4]) Meyerhof, Pflügers Arch. **195**, 22. 1922. **204**, 295. 1924. [4]) H. H. Weber, Bioch. Z. **218**, 1. 1930.

Der **vollständige** Beweis dafür, dass es sich hierbei um eine Ionenreaktion handelt, wäre allerdings erst dann gegeben, wenn es gelänge, nachzuweisen, dass für das durch die Gleichungen (1) und (2) bestimmte Gleichgewicht auch bei Proteinen das Massenwirkungsgesetz gültig sei. Ihm zufolge müsste in saurer Lösung

$$\frac{[H^{\cdot}][RCOO']}{[RCOOH]} = K_S \qquad (3)$$

und in alkalischer Lösung

$$\frac{[OH'][RNH_3^{\cdot}]}{[RNH_2]} = K_B \qquad (4)$$

sein, mit K_S und K_B als Konstanten. Dieser Beweis steht noch aus. Er soll im folgenden erbracht werden.

Es sei aber vorher noch auf einige Widersprüche in dem bisher vorliegenden Material eingegangen. Einige experimentelle Arbeiten beweisen anscheinend, dass kein definierter Sättigungswert für die Bindung von Säuren und Basen durch Proteine besteht, sondern dass je nach der Gleichgewichtskonzentration an $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen beliebig grosse Mengen gebunden werden können, ein Befund, der viel dazu beitrug, die Auffassung dieser Reaktion als einer Adsorption zu bestärken[1]). Auch schwanken in den Arbeiten verschiedener Autoren die Angaben über die Höhe der maximal gebundenen Menge nicht unerheblich.

Wir glauben auf Grund unserer Untersuchungen, dass ein grosser Teil der eben erörterten Widersprüche daher kommt, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion zwischen Proteinen und Säuren und besonders Basen bisher nicht genügend geklärt und daher sein Einfluss nicht immer richtig eingeschätzt wurde. Unsere erste Aufgabe bestand daher darin, diesen möglichst genau zu ermitteln. Es ergab sich dabei, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion in zwei deutlich getrennte Abschnitte zerfällt, eine momentan zu Ende laufende Primärreaktion und eine zu ihrem Ablauf viele Stunden erfordernde Sekundärreaktion. Es gelang uns dann nachzuweisen, dass die Primärreaktion eine reine Ionenreaktion ist, für die die Gleichungen (3) und (4) gültig sind. Alle die eingangs erwähnten Erscheinungen, die zu der Auffassung führten, dass die Reaktion zwischen Protein und Säuren oder Basen **keine** Elektrolytreaktion sei, gehören der Sekundärreaktion an, die von der Primärreaktion grundsätzlich verschieden ist, und in der der hochmolekulare — oder, wenn man so sagen will, kolloide — Charakter der Proteine deutlich zum Ausdruck kommt.

[1]) Z. B.: Hartl und Starlinger, Z. ges. exp. Med. **60**, 315. 1928. Hoffmann und Gortner, Coll. Symp. Mon. **2**, 209. 1925.

Im folgenden geben wir einen zusammenfassenden Bericht über unsere Untersuchungen am Casein und am Albumin und Globulin des Serums. Die Arbeiten über das Casein sind bereits veröffentlicht[1]). Eine ausführliche Beschreibung der Messungen an den Serumeiweissen mit allen experimentellen Einzelheiten, soll demnächst an anderer Stelle erfolgen. Hier sind nur so viel experimentelle Daten angegeben wie nötig sind, um die Grundlinien unserer Auffassung klar darstellen zu können.

II. Die Primärreaktion als eine reine Ionenreaktion.

a) Zeitliche Trennung der Primärreaktion von der Sekundärreaktion.

Wir wurden bei unseren Versuchen am Casein[2]) darauf aufmerksam, dass der Vorgang der Alkalibindung zeitlich diskontinuierlich verläuft. Eine grössere Menge des Alkalis wird in einer Momentreaktion gebunden, während darauf in einer weiteren, sehr langsam verlaufenden Reaktion noch mehr oder weniger grosse Mengen weiteren freien Alkalis aus der Lösung verschwinden.

Wir haben an den Serumproteinen den nach Alkalizugabe auftretenden p_H-Verlauf jetzt mit grösserer Genauigkeit gemessen, und geben in Tabelle 1 zwei charakteristische mit der Wasserstoffelektrode erhaltene Reaktionsverläufe wieder. Der Wert zur Zeit Null ist das p_H der Alkalilösung vor der Proteinzugabe. Man sieht, dass das p_H nach der Zugabe des Proteins zuerst steil abfällt, dann durch ein schwaches Maximum geht, das nach etwa 1 Stunde erreicht wird, um darauf im Verlauf von etwa 20 Stunden zu einem Endwert abzufallen[3]).

Tabelle 1.
Reaktionsverlauf zwischen Protein und Natronlauge.

2·5% Serumalbumin + 0·05 norm. *NaOH*			2·5% Serumglobulin + 0·057 norm. *NaOH*		
Zeit Stunden	Zeit Minuten	p_H	Zeit Stunden	Zeit Minuten	p_H
—	0	12·5	—	0	12·55
—	20	11·87$_5$	—	15	11·97
1	—	11·89	1	—	11·98
1	35	11·87	1	40	11·97
2	45	11·82$_5$	4	—	11·95
3	55	11·78	5	—	11·90
5	10	11·72$_5$	5	40	11·86
14	—	11·61$_5$	20	—	11·86

1) G. Ettisch und G. V. Schulz, I: Bioch. Z. **239**, 48. 1931. II: Bioch. Z. 245. 189. 1932. 2) Ettisch und Schulz, I. 3) Einen ganz entsprechenden Verlauf fanden E. J. Cohn und Berggren am Casein (J. gen. Physiol. **7**, 45. 1925).

Besonders wichtig ist der Verlauf während der ersten Minuten (bzw. Sekunden). Wir verfolgten ihn mit Farbindicatoren. Diese erlauben es — wie in der ersten vorangegangenen Arbeit beschrieben — den p_H-Wert, der nach etwa 1 bis 2 Sekunden auftritt, mit dem ersten mit der Wasserstoffelektrode gemessenen Wert zu vergleichen. Es zeigte sich zwischen den beiden Werten kein erkennbarer Unterschied. Man sieht daraus, dass der erste Teil der Reaktion innerhalb der ersten 1 bis 2 Sekunden bereits abgeschlossen ist (also wohl momentan verläuft), und dass der zweite Teil der Reaktion sich diskontinuierlich an den ersten anschliesst und mit ausserordentlich viel geringerer Geschwindigkeit abläuft.

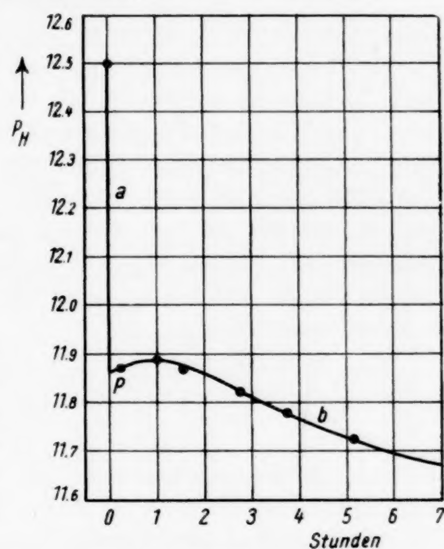


Fig. 1. Reaktionsverlauf von 2·5% Albumin + 0·05 norm. *NaOH*. *a* Primärreaktion; *b* Sekundärreaktion.

Diese beiden Teile der Reaktion nannten wir Primärreaktion und Sekundärreaktion. Der gesamte Verlauf der Alkalibindung lässt sich durch Fig. 1 darstellen. In ihr gibt *P* den wohl schon nach Bruchteilen einer Sekunde eintretenden p_H-Wert an, der den Abschluss der Primärreaktion darstellt.

Es ist hiernach klar, dass, wenn überhaupt eine reine Ionenreaktion zwischen Eiweiss und Base stattfindet, nur die Primärreaktion eine solche sein kann, da ja Ionenreaktionen momentan verlaufen. Tatsächlich

Tabelle 2. Anfangs- und End-p_H-Werte bei der Reaktion mit *HCl* (in verschiedenen Konzentrationen).

p_H sofort	p_H nach 20 Std.
3·25	3·22
2·11	2·14
1·76	1·78
1·45	1·43
1·27	1·29

besteht die **Sekundärreaktion**, wie wir nachweisen konnten, in einer tiefgreifenden chemischen Veränderung des Eiweissmoleküls. Auf sie wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit noch eingegangen werden.

Die Reaktion zwischen Eiweiss und Säure scheint einfacherer Natur zu sein. Tabelle 2 (S. 101) zeigt, dass die Sekundärreaktion hier höchstens ein sehr geringes Ausmass hat.

b) Der Betrag der Bindung.

Nachdem so die Primärreaktion von der Sekundärreaktion zeitlich abgetrennt ist, ist es leicht zu berechnen, wie gross die während der beiden Reaktionsabschnitte gebundenen Alkalimengen sind. Da der nach 15 Minuten auftretende p_H-Wert sich nicht merklich von dem bereits nach 1 bis 2 Sekunden vorhandenen Wert unterscheidet, kann man den ersten mit der Wasserstoffelektrode gemessenen Wert als den der Primärreaktion entsprechenden ansehen. Der niedrigere p_H-Wert nach 24 Stunden entspricht der grösseren OH'-Bindung von Primärreaktion und Sekundärreaktion zusammen. Die Differenz der beiden so erhaltenen Alkalimengen ist die während der Sekundärreaktion aufgenommene Menge.

Die Rechnung gestaltet sich wie folgt. Aus dem p_H ergibt sich zunächst die Aktivität der freien OH'-Ionen ($a_{OH'}$) nach der Gleichung

$$\log a_{OH'} = \log k_w + p_H, \tag{5}$$

wobei k_w die Dissoziationskonstante des Wassers ist (für unsere Messtemperatur, 27°, ist $k_w = -13{\cdot}825$). Division der Aktivität durch den Aktivitätskoeffizienten f_a ergibt die Konzentration der freien Hydroxylionen in Normalitäten

$$n_{OH'} = \frac{a_{OH'}}{f_a}. \tag{6}$$

Bezeichnen wir die gesamte Alkalinormalität in der Lösung (gebundene + nichtgebundener Menge) mit N_{OH}, so ist schliesslich die Konzentration der gebundenen Hydroxylionen

$$\boxed{n_{OH'\,\mathrm{geb}} = N_{OH} - n_{OH'} = N_{OH} - \frac{a_{OH'}}{f_a}}, \tag{7}$$

eine Gleichung, die z. B. auch PAULI benutzt und in seinem Buch[1]) ausführlich diskutiert[2]). — Die Berechnung für die Säurebindung geschieht ganz analog.

---

1) PAULI, loc. cit. 2) Es erscheint vielleicht nicht ganz korrekt, dass wir die Beeinflussung der Aktivität der OH'-Ionen durch die Proteinionen nicht berücksichtigten. Das ist aber leider bei dem jetzigen Stand der Forschung un-

Wir benutzten die Aktivitätskoeffizienten, die Noyes und Mac Innes[1]) durch Kettenmessungen für HCl und KOH bestimmt haben, nachdem wir uns durch Stichproben davon überzeugt hatten, dass sie auch bei unserer Messanordnung gültig waren, obgleich wir statt mit KOH mit $NaOH$ arbeiteten.

Die auf diese Weise für die Alkalibindung des Serumalbumins erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. In Fig. 2

Tabelle 3. Basenbindung von 2·0% Albumin.
[nach den Gleichungen (5) bis (7)]. p_H des reinen Albumins 5·0.

N_{OH}	Primärreaktion				Sekundärreaktion					Nr.
	p_H	$a_{OH'}$	$n_{OH'}$	$n_{OH'}$ geb	p_H	$a_{OH'}$	$n_{OH'}$	$n_{OH'}$ geb total	$n_{OH'}$ geb sek.	
0·0035	7·00	$1·5 \cdot 10^{-7}$	$1·5 \cdot 10^{-7}$	0·0035	6·8	—	—	0·0035	0·0	1
0·005	7·60	$5·95 \cdot 10^{-7}$	$5·95 \cdot 10^{-7}$	0·005	7·7	—	—	0·005	0·0	2
0·009	9·77	0·000087	0·000087	0·00891	(8·6)	—	—	0·00891	0·0	3
0·0135	10·14	0·000206	0·000206	0·0133	9·86	0·000108	0·000108	0·0134	0·0001	4
0·018	10·89	0·00119	0·00119	0·0168	10·66	0·000685	0·000685	0·0173	0·0005	5
0·0235	11·23	0·00254	0·00257	0·0203	10·91	0·0012	0·0012	0·0223	0·002	6
0·030	11·60	0·00595	0·00615	0·0238	11·30	0·003	0·00326	0·0266	0·0028	7
0·0335	11·64	0·00652	0·00672	0·0268	11·29	0·00292	0·00318	0·0303	0·0035	8
0·055	12·10	0·0188	0·0200	0·0356	11·97	0·0139	0·0146	0·0404	0·0054	9
0·075	12·34	0·0327	0·0355	0·0395	12·19	0·0232	0·0247	0·0533	0·0168	10
0·105	12·57	0·0556	0·0625	0·0425	12·40	0·0376	0·0417	0·0633	0·021	11
0·155	12·80	0·0943	0·111	0·044	12·62	0·0620	0·0705	0·080	0·036	12

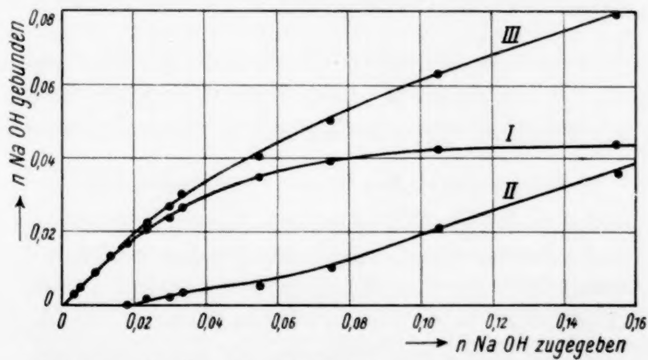


Fig. 2. Gebundene Alkalimenge als Funktion der Gesamtnormalität an Alkali (2·0% Serumalbumin). *I* primär gebundene Menge. *II* sekundär gebundene Menge. *III* totale gebundene Menge.

möglich. Das Verfahren, das wir anwandten, rechtfertigt sich indessen dadurch, dass wir hierbei — wie im nächsten Abschnitt gezeigt — zu einer Erfassung des Gleichgewichts kommen mit gut verständlichen Werten der Konstanten.

[1]) Noyes und MacInnes, J. Am.chem. Soc. 42, 239. 1920.

sind die Bindungswerte graphisch als Funktion der Gesamtnormalität an Alkali aufgetragen. (Es sei noch bemerkt, dass die Eiweisskonzentration während einer Versuchsreihe konstant gehalten wurde.) Man sieht, dass die primäre Bindung bei höherer Alkalität deutlich einem Sättigungswert zustrebt. Die sekundäre Bindung dagegen zeigt gerade das umgekehrte Verhalten; sie wächst um so stärker an, je höher die Alkalikonzentration ist. Sie macht demnach durchaus nicht den Eindruck einer Gleichgewichtsreaktion von Ionen. Es soll daher im folgenden versucht werden, nur die Primärreaktion nach dem BJERRUMschen Schema darzustellen.

Wir vergewisserten uns noch, dass der Sättigungswert pro Gramm Eiweiss von der Eiweisskonzentration unabhängig ist. Tabelle 4 zeigt zwei parallele Messreihen an Serumalbuminlösungen verschiedener Konzentration. Man sieht, dass die Bindungskapazität für 1 g Eiweiss in der Tat der Eiweisskonzentration proportional ist.

Tabelle 4. Alkalibindung von Serumalbumin bei verschiedener Eiweisskonzentration.

2·0% Albumin			1·0% Albumin		
N_{OH}	p_H	$n_{OH'}$ geb	N_{OH}	p_H	$n_{OH'}$ geb
0·10	12·53	0·043	0·05	12·24	0·0205
0·15	12·78	0·043	0·075	12·50	0·0215

Die Messungen an Serumglobulin ergaben qualitativ das gleiche Resultat. — Die Säurebindung ergibt dasselbe Bild wie die Alkalibindung, ausser dass bei ihr keine merkliche Sekundärreaktion stattfindet.

c) Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes.

Der Nachweis für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes soll hier nur für die Basenbindung des Serumalbumins ausführlich wiedergegeben werden. Für die Säurebindung des Albumins und die Basenbindung des Globulins teilen wir nur die Resultate mit. Es sei vorausgeschickt, dass die eigentliche Schwierigkeit des Nachweises — weswegen er wohl auch bisher noch nicht geführt wurde — darin liegt, dass mehrere Arten von Gruppen mit verschiedenen Dissoziationskonstanten die Bindung besorgen. Glücklicherweise ergab sich aber, dass im ganzen Bereich von p_H 1·2 bis 12·9 nicht mehr als fünf Arten bindender Gruppen mit je einer charakteristischen Konstante vorkommen, die sich deutlich voneinander trennen liessen.

Das BJERRUMsche Gleichgewicht zwischen Ampholyt und Hydroxylionen ist, wie schon gesagt, durch die Gleichung

$$\frac{[RNH_3^{\cdot}][OH']}{[RNH_2]} = K_B \tag{4}$$

gegeben. Hierin ist $[RNH_3^{\cdot}]$ die Konzentration an nicht abgesättigten basischen Valenzen. Diese ist gleich der maximal gebundenen Hydroxylionenmenge vermindert um die jeweilig gebundene Hydroxylionenmenge: $n_{OH'\,\text{max}} - n_{OH'\,\text{geb}}$ · $[OH']$ ist die Gleichgewichtskonzentration der Hydroxylionen oder wohl korrekter die Gleichgewichtsaktivität $a_{OH'}$[1]. $[RNH_2]$ ist die Konzentration der abgesättigten basischen Gruppen, also gleich der Konzentration der gebundenen OH'-Ionen. Wir schreiben daher die Gleichgewichtsbedingung (4) in der Form

$$\boxed{\frac{(n_{OH'\,\text{max}} - n_{OH'\,\text{geb}})}{n_{OH'\,\text{geb}}} \cdot a_{OH'} = K_B}\,. \tag{8}$$

Tabelle 5 zeigt, dass man einen Teil der Basenbindung des Albumins durch Gleichung (8) wiedergeben kann, wenn man annimmt, dass $n_{OH'\,\text{max}} = 0{\cdot}047$ ist. Dieser Wert ist etwas höher als der höchste gemessene Wert, da er ja nur asymptotisch erreicht werden kann. K_B ist im Bereich von etwa p_H 11·5 bis p_H 12·8 konstant, sinkt aber bei kleineren p_H-Werten beträchtlich ab. Es wird also bei diesen mehr gebunden als auf Grund von Gleichung (8) zu erwarten ist.

Das lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass von $p_H = 11{\cdot}5$ ab abwärts ($a_{OH} = 0{\cdot}00254$) eine weitere Gruppe Alkali bindet. Ist dieses aber der Fall, dann können wir das Gleichgewicht nur berechnen, wenn wir Gleichung (8) auf die beiden Arten bindender Gruppen einzeln anwenden.

---

[1]) Dass wir für die OH'-Ionen die Aktivität der Konzentration vorziehen, während wir bei den Proteinionen mit der Konzentration arbeiten, kann durch folgende Gründe gestützt werden: 1. In den Konzentrationsgebieten, wo die Aktivität der OH'-Ionen von deren Konzentration merklich abweicht, also bei hohen Alkalikonzentrationen, befinden sich diese den Proteinionen gegenüber im Überschuss, eine falsche Einschätzung von ihnen macht sich daher stärker bemerkbar als eine solche der Proteinionen, 2. die Aktivität ist bei unseren Messungen gegenüber der Konzentration die ursprüngliche Grösse, denn aus dem gemessenen p_H kann ja nur die Aktivität unmittelbar berechnet werden, 3. bei dieser Art der Rechnung kommen — wie aus dem folgenden hervorgeht — die Gleichgewichtsbedingungen und die durch sie bestimmten Konstanten sehr befriedigend heraus, was als eine gewissermassen nachträgliche Bestätigung aufgefasst werden kann. — Für die $H^{\cdot}$-Ionen gilt das Gleiche.

Tabelle 5. **Versuch zur Berechnung von K_B (Albumin) nach Gleichung (8); $n_{OH'\,\mathrm{max}} = 0{\cdot}047$.**

Nr.	$n_{OH'\,\mathrm{geb}}$	$a_{OH'}$ ·	$n_{OH'\,\mathrm{max}} - n_{OH'\,\mathrm{geb}}$	(K_B)
1	0·0035	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	0·0435	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
2	0·005	$5{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$	0·042	$5 \cdot 10^{-5}$
3	0·00891	0·000087	0·0381	0·000372
4	0·0133	0·000206	0·0339	0·00053
5	0·0168	0·00199	0·0302	0·00245
6	0·0203	0·00254	0·0267	0·00333
7	0·0238	0·00595	0·0232	0·0058
8	0·0268	0·00652	0·0202	0·0049
9	0·0350	0·0188	0·0120	0·0064
10	0·0395	0·0327	0·0075	0·0062
11	0·0425	0·0556	0·0045	0·0058
12	0·044	0·0943	0·0030	0·0064

Im allgemeinsten Fall, dass viele Arten bindender Gruppen vorliegen, tritt statt Gleichung (8) ein System von Gleichungen auf. Die gesamte maximal gebundene Menge setzt sich dann zusammen aus den maximal gebundenen Mengen der einzelnen Gruppenarten

$$n_{OH'\,\mathrm{max}} = n^{\mathrm{I}}_{OH'\,\mathrm{max}} + n^{\mathrm{II}}_{OH'\,\mathrm{max}} + \cdots, \tag{9}$$

wobei der Index I zu der Gruppe mit der kleinsten Dissoziationskonstante gehören möge usw. Gleichung (8) zerfällt dann in die Gleichungen

$$\frac{(n^{\mathrm{I}}_{OH'\,\mathrm{max}} - n^{\mathrm{I}}_{OH'\,\mathrm{geb}})\, a_{OH'}}{n^{\mathrm{I}}_{OH'\,\mathrm{geb}}} = K^{\mathrm{I}}_B, \tag{10a}$$

$$\frac{(n^{\mathrm{II}}_{OH'\,\mathrm{max}} - n^{\mathrm{II}}_{OH'\,\mathrm{geb}})\, a_{OH'}}{n^{\mathrm{II}}_{OH'\,\mathrm{geb}}} = K^{\mathrm{II}}_B, \tag{10b}$$

usw., von denen es so viele gibt wie Arten bindender Gruppen im System vorliegen.

Wäre die Anzahl der Gruppenarten sehr gross — so dass viele dicht beieinander liegende Dissoziationskonstante K^{I}_B, K^{II}_B, usw. auftreten würden — so wäre es wohl kaum möglich, eine saubere rechnerische Trennung aller dieser Gruppenarten durchzuführen. Die Trennung ist aber relativ einfach, wenn nur wenige Arten von Gruppen vorhanden sind, und wenn deren Dissoziationskonstanten weit genug auseinanderliegen.

Wir wollen annehmen, erstens, dass das Albumin zwischen $p_H = 7$ und 13 mit nur zwei verschiedenen Arten basischer Gruppen das Alkali bindet, zweitens, dass die Dissoziationskonstanten dieser beiden Arten von Gruppen, K^{I}_B und K^{II}_B, genügend weit auseinanderliegen. Dann fangen nämlich die Gruppen mit der grösseren Konstante (K^{II}_B) erst

dann zu binden an, wenn die Gruppen mit der kleineren Konstante (K_B^{I}) bereits vollständig abgesättigt sind. Wüssten wir die Konzentration dieser „niederen" Gruppen ($n^{I}_{OH'\,max}$), so wären die in Gleichung (10b) vorkommenden Grössen $n^{II}_{OH'\,max}$ und $n^{II}_{OH'\,geb}$ leicht zu erhalten, denn es ist dann

$$n^{II}_{OH'\,max} = n_{OH'\,max} - n^{I}_{OH'\,max} \quad (11a)$$

$$n^{II}_{OH'\,geb} = n_{OH'\,geb} - n^{I}_{OH'\,max}. \quad (11b)$$

Um $n^{I}_{OH'\,max}$ zu erhalten, gehen wir von dem Gesichtspunkt aus, dass diese so gewählt werden muss, dass in der aus den Gleichungen (10b), (11a) und (11b) resultierenden Gleichung

$$\boxed{\frac{(n_{OH'\,max} - n_{OH'\,geb})\,a_{OH'}}{n_{OH'\,geb} - n^{I}_{OH'\,max}} = K_B^{II}} \quad (12)$$

K_B^{II} konstant sein muss. Das erreicht man, vorausgesetzt, dass das Massenwirkungsgesetz und damit Gleichung (12) in unserem System überhaupt gilt, leicht durch systematisches Probieren. So ergab sich für unsere Albuminlösung $n^{I}_{OH'\,max} = 0{\cdot}0135$.

Tabelle 6 zeigt, dass man auf diese Weise einen beträchtlich grösseren Bereich beherrscht. Es ergibt sich, wie man aus ihr ersieht, dass eine 2·0 %ige Albuminlösung 0·034 norm. basische Gruppen mit der Dissoziationskonstante $K_B^{II} = 0{\cdot}0109 = 10^{-1{\cdot}96}$ enthält.

Tabelle 6. Berechnung von K_B^{II} (Albumin) nach Gleichung (12)
$n^{I}_{OH'\,max} = 0{\cdot}0135\,n$; $n^{II}_{OH'\,max} = 0{\cdot}034\,n$.

Nr.	$n^{II}_{OH'\,geb}$	$a_{OH'}$	$n^{II}_{OH'\,max} - n^{II}_{OH'\,geb}$	K_B^{II}
5	0·0033	0·00199	0·0307	0·0106
6	0·0068	0·00254	0·0282	0·0105
7	0·0098	0·00595	0·0242	0·0149
8	0·0133	0·00652	0·0207	0·0101
9	0·0215	0·0188	0·0125	0·0109
10	0·0260	0·0327	0·0080	0·0100
11	0·0290	0·0556	0·0050	0·0096
12	0·0305	0·0943	0·0035	0·0108

K_B^{II} im Mittel: 0·0109

Ausserdem sind in dieser Lösung, wie eben gezeigt, noch 0·0135 Gruppen mit niedrigerer Dissoziationskonstante enthalten. Auch deren Dissoziationskonstante lässt sich ermitteln. Es ist allerdings zu vermuten, dass sich diese Gruppen noch einmal auf zwei Arten verteilen, da ein Teil von ihnen schon bei saurer Reaktion bindet, nämlich zwischen isoelektrischem Punkt und $p_H = 7$, während ihr Hauptanteil

ungefähr zwischen $p_H = 9$ und 10 bindet. Nehmen wir den Neutralpunkt als Grenze, so würde auf die erstere Art etwa 0·0035 norm., auf die letztere 0·010 norm. entfallen. Die Dissoziationskonstante einer Gruppe ist nun bekanntlich gleich der Hydroxylionenaktivität, bei der gerade die Hälfte von ihnen abgesättigt ist, in diesem Fall also 0·005 norm. Das p_H bei dem diese Menge Alkali gebunden ist, wozu noch die 0·0035 norm. der vorher abgesättigten sauren Gruppen hinzuzuzählen sind, also im ganzen 0·085 norm., kann aus Tabelle 3 entnommen werden. Es ist gleich 9·6. Es ist dann

$$\log K_B^{\mathrm{I}} = \log n_{OH'} = K_w + 9{\cdot}6 = -4{\cdot}225.$$

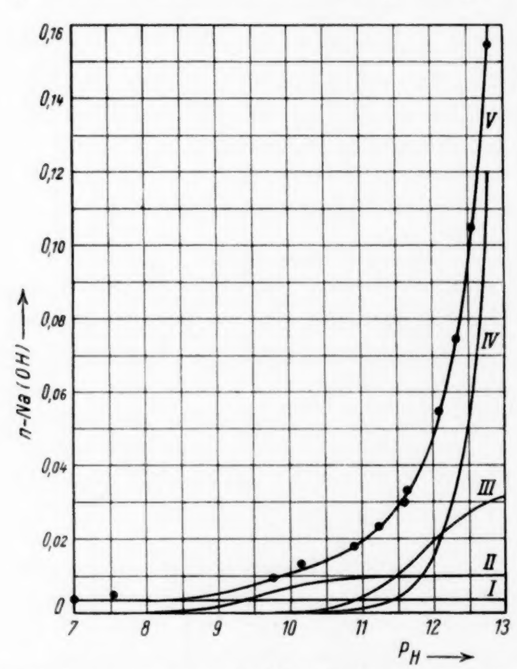


Fig. 3. Theoretische alkalische Titrationskurve des Serumalbumins mit gemessenen Punkten. *I* Bindung der Gruppen G_0. *II* Bindung der Gruppen B_{I}. *III* Bindung der Gruppen B_{II}. *IV* Konzentration der freien Hydroxylionen. *V* Titrationskurve (Summe der Kurven *I* bis *IV*).

Mit Hilfe der so gewonnenen Daten können wir jetzt die gesamte alkalische Titrationskurve des Albumins vollständig beschreiben. Diese, also die Gesamtnormalität des Systems als Funktion des p_H, setzt sich additiv aus folgenden Anteilen zusammen: 1. Die bei dem jeweiligen p_H von den verschiedenen Gruppen gebundene Menge Alkali. 2. Das im Gleichgewicht hiermit vorhandene freie Alkali. In Fig. 3 ist diese Addition graphisch ausgeführt, indem wir die Bindungskurven für die einzelnen Gruppen nach den Gleichungen (10a) und (10b) mit Hilfe der oben gewonnenen Zahlen berechneten, in die Figur nebst der Gleichgewichtskonzentration einzeichneten (Kurve I bis IV) und dann sämtliche zu jedem p_H gehörenden Ordinatenwerte addierten. Die so entstandene Kurve V gibt, wie man sieht, mit sehr hoher Annäherung die gemessene Titrationskurve wieder.

Die Titrationskurve von Albumin mit Säure (HCl) ist in Fig. 4 dargestellt[1]). Die Bindung wird hier von zwei Arten saurer Gruppen übernommen, und zwar

0·017 norm. mit der Dissoziationskonstante $K_S^I = 0{\cdot}000158 = 10^{-3{\cdot}8}$ (Kurve I),

0·0335 norm. mit der Dissoziationskonstante $K_S^{II} = 0{\cdot}0125 = 10^{-1{\cdot}9}$ (Kurve II).

Die Übereinstimmung von Rechnung und Messung ist in beiden Figuren so gross, dass man wohl jetzt das Massenwirkungsgesetz für die Säure- und Basenbindung der Proteine als bewiesen ansehen kann.

Vom Globulin haben wir bisher nur die basische Titrationskurve aufgenommen. Die Messungen sind hier schwerer zu reproduzieren. Es ergab sich aber immerhin ein ausserhalb der Fehlergrenze liegender Unterschied zwischen Albumin und Globulin, der darin besteht, dass bei letzterem weniger Gruppen mit hoher Dissoziationskonstante und mehr Gruppen mit niederer Konstante vorhanden sind. Auch sind die Werte der Konstanten etwas erniedrigt. Gemeinsam ist dem Albumin und dem Globulin, dass zwischen $p_H = 7$ und $12{\cdot}8$ nur zwei Arten von Gruppen Alkali binden.

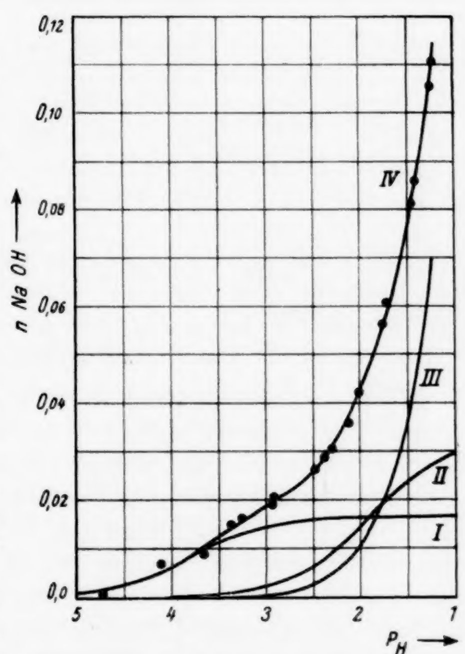


Fig. 4. Theoretische saure Titrationskurve des Serumalbumins mit gemessenen Punkten. *I* Bindung der Gruppen S_I. *II* Bindung der Gruppen S_{II}. *III* Konzentration der freien Wasserstoffionen. *IV* Titrationskurve (Summe der Kurven *I* bis *III*).

d) Isoelektrischer Punkt und Dissoziationszustand des Albumins.

In Tabelle 7 sind noch einmal die verschiedenen bindenden Gruppen nebst ihren Dissoziationskonstanten und ihrer in 1 g Serumalbumin enthaltenen Menge zusammengestellt. Die sauren Gruppen sind mit S_I, S_{II}, . . . bezeichnet, die basischen Gruppen mit B_I, B_{II}, . . ., wobei

[1]) Die ausführlichen Zahlen sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

die Gruppe mit der grösseren Dissoziationskonstante jeweils den höheren Index hat. Mit G_0 ist die in geringer Menge vorhandene Gruppe bezeichnet, die zwischen dem p_H der reinen Lösung und dem Neutralpunkt bindet. Ob sie sauren oder basischen Charakter hat, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Nimmt man an, sie sei sauer, so muss sie etwa die Dissoziationskonstante $K_S^0 = 10^{-6}$ haben. Ist sie dagegen alkalisch, so wäre ihre Dissoziationskonstante etwa $K_B^0 = 10^{-8}$.

Tabelle 7. **Zusammenstellung der in 1 g Serumalbumin vorhandenen sauren und basischen Gruppen.**

Gruppe	Menge der Gruppe in MÄ.	Dissoziationskonstante	Anzahl der Gruppen in einem Molekül
B_{II}	1·7	$K_B^{II} = 10^{-1 \cdot 96}$	115
B_I	0·5	$K_B^{I} = 10^{-4 \cdot 225}$	34
G_0	0·175	$K_S^0 = 10^{-6}$ oder $K_B^0 = 10^{-8}$	12
S_I	0·85	$K_S^{I} = 10^{-3 \cdot 8}$	57
S_{II}	1·68	$K_S^{II} = 10^{-1 \cdot 9}$	114

Da das Molekulargewicht des Serumalbumins gut bekannt ist — es ist nach SVEDBERG und SJÖGREN[1]) 67 500 — kann man aus den Zahlen der Tabelle 7 ausrechnen, wieviel solche Gruppen in einem einzelnen Albuminmolekül enthalten sind. Diese Zahlen stehen in der letzten Spalte der Tabelle 7. Es zeigt sich, dass ein Molekül die enorme Anzahl von 332 ionogenen Gruppen enthält, nämlich 149 basische und 183 saure Gruppen, wenn die Gruppen G_0 saure Gruppen sind, oder 161 basische und 171 saure Gruppen, wenn die Gruppen G_0 basisch sind.

Nachdem wir jetzt die Elektrolyteigenschaften der verschiedenen Gruppen kennen, ist es möglich, über den isoelektrischen Punkt (IP.) und den Ladungszustand des Albuminmoleküls genauere Aussagen zu machen. Bei Aminosäuren ist bekanntlich der IP. schon allein durch die basische und saure Dissoziationskonstante gegeben. Wendet man eine ursprünglich von MICHAELIS gegebene Formel sinngemäss auf Zwitterionen an, so ergibt sich für die Wasserstoffionenaktivität am IP.:

$$a_{H^{\cdot}} = \sqrt{\frac{K_S}{K_B} K_w}.$$

Diese Gleichung ist natürlich nur auf Substanzen anwendbar, die gleich viel saure und basische Gruppen mit nicht mehr als je einer

1) SVEDBERG und SJÖGREN, J. Am. chem. Soc. **50**, 3318. 1928.

Dissoziationskonstante enthalten. Im Falle des Albumins haben wir nun aber fünf Arten von Gruppen zu berücksichtigen, deren komplizierte Mengenverhältnisse die Berechnung des IP. zu einer scheinbar schwierigen Aufgabe machen. Es soll aber gezeigt werden, dass eine Abschätzung des IP. auf Grund der Daten, die wir gewonnen haben, relativ einfach ist. Je nachdem, ob die zwischen $p_H = 5$ und 7 bindende Gruppe G_0 sauer oder basisch ist, kommt man hierbei zu einem anderen Resultat.

a) Angenommen die Gruppe G_0 sei sauer; dann kann eine Albuminlösung aufgefasst werden als ein Gemisch aus:

1. dem Salz einer starken Säure S_{II} mit einer starken Base B_{II},
2. dem Salz einer schwachen Säure S_I mit einer schwachen Base B_I,
3. zweier schwacher Säuren S_0 und dem kleinen Überschuss von S_I

auffassen.

Mit Hilfe folgender Überlegung können wir aus den Daten der Tabelle die Lage des IP. abschätzen. Es ergibt sich zunächst, dass der IP. wegen des Überschusses an sauren Gruppen im sauren Gebiet liegen muss, und zwar so weit, dass die Dissoziation von so viel sauren Gruppen zurückgedrängt wird, dass im ganzen gleich viel saure und basische Gruppen dissoziiert sind. Die basischen Gruppen sind nun, wie eine einfache Rechnung zeigt, schon bei etwa neutraler Reaktion vollständig dissoziiert. Es müssen also so viel saure Gruppen entdissoziiert werden, wie deren Überschuss über die basischen Gruppen beträgt. Dieser Überschuss ist nach Tabelle 7 etwa 0·5 mA. Es fragt sich nun, welche der drei sauren Gruppen zurückgedrängt wird. Die Gruppen S_{II} kommen dafür nicht in Betracht, denn sie sind wegen ihrer hohen Konstante schon bei schwach saurer Reaktion ($p_H > 4$) vollständig dissoziiert. Dagegen sind die Gruppen G_0 bei schwach saurer Reaktion ($p_H < 5$) vollständig entdissoziiert. Ihre Zurückdrängung reicht aber nicht aus, da ihre Anzahl nur 0·175 mA beträgt, während ja 0·5 mA zurückgedrängt werden müssen. Es müssen also noch 0·325 mA der Gruppen S_I zurückgedrängt werden. Aus Gleichung (10a) und Tabelle 7 ergibt sich, dass dieses bei der Wasserstoffionenaktivität $a_{H^{\cdot}} = 9·5 \cdot 10^{-5}$ der Fall ist. Hier — bei $p_H = 4·02$ — läge danach der IP. des Albumins. TISELIUS[1]) fand neuerdings durch kataphoretische Messungen für den IP. 4·88. Eine ältere Messung von MICHAELIS[2]) ergab 4·7. Dieser Wert wurde neuerdings

[1]) TISELIUS, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis 1930. [2]) MICHAELIS, Wasserstoffionenkonzentration.

mit einer ganz andersartigen Methode auch von ETTISCH, DOMONTOWITSCH und v. MUTZENBECHER[1]) gefunden. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist also sehr schlecht.

b) Nehmen wir an, dass die Gruppe G_0 basisch ist, so kann die Albuminlösung als ein Gemisch folgender Art aufgefasst werden:

1. dem Salz einer starken Säure S_{II}, mit einer starken Base B_{II}.
2. dem Salz einer schwachen Säure S_I mit einer schwachen Base B_I.
3. dem Salz der schwachen Säure S_I mit der noch schwächeren Base G_0,
4. einem kleinen Überschuss der schwachen Säure S_I.

Auch bei dieser Zusammensetzung muss der IP. im sauren Gebiet liegen. Bei neutraler oder alkalischer Reaktion ist nämlich die Gruppe G_0 nicht dissoziiert, während alle sauren Gruppen vollständig dissoziiert sind, wodurch ein Überschuss negativer Ladung entstände. Eine Rechnung, die der unter a) durchgeführten ähnlich ist, zeigt, dass der IP. etwa bei $p_H = 4{\cdot}5$ liegen müsste. Das stimmt schon besser mit den oben angeführten Messungen überein, ist aber noch nicht völlig befriedigend.

Das lässt darauf schliessen, dass der aus unseren Rechnungen resultierende Überschuss von sauren Gruppen grösser ist, als es der Wirklichkeit entspricht. Das könnte z. B. daran liegen, dass wir noch nicht alle basischen Gruppen erfasst haben. Dies ist nun in der Tat nicht unwahrscheinlich. Unsere Messungen gehen nur bis $p_H = 12{\cdot}8$ hinaunf, da die Kurven oberhalb dieses Wertes kein einfach interpretierbares Bild mehr ergeben. Die Dissoziationskonstante des Arginins (das im Albumin auf Grund der organischen Analysen enthalten ist) ist aber so gross, dass dieses erst oberhalb von $p_H = 13$ merklich binden kann. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass ausser den von uns erfassten fünf Gruppen noch eine sechste Gruppe, die oberhalb $p_H = 13$ bindet, vorkommt. Solange diese nicht erfasst ist, ist der IP. nicht genau zu berechnen. Wir haben trotzdem die vorangegangenen Rechnungen gebracht, um ein Beispiel dafür zu geben, wie auf Grund der Zwitterionentheorie der IP. zustande kommt.

Sehr leicht lässt sich auf Grund unserer Daten der **Dissoziationsgrad der einzelnen Gruppen** bei einem bestimmten p_H angeben. Aus den Konstanten folgt zunächst, dass die Gruppen B_I, B_{II}, S_I

[1]) ETTISCH, DOMONTOWITSCH und v. MUTZENBECHER, Naturw. 18, 447. 1930.

S_{II} im Bereich von etwa $p_H \cdot 5{\cdot}5$ bis 8 vollständig dissoziiert sind[1]). Die Gruppe G_0 ist, wenn sie sauer ist, oberhalb von $p_H = 7$, wenn sie basisch ist, unterhalb von $p_H = 5$ vollständig dissoziiert. Der Punkt maximaler Ladung ist, wie aus dem Vorangegangenen ohne weiteres ersichtlich, auch wieder davon abhängig, welchen Charakter die Gruppe G_0 hat. Ist sie sauer, so muss er etwa zwischen $p_H = 7$ und 8 liegen, ist sie basisch, so fiele er ziemlich genau mit dem IP. zusammen. — Manche andere Einzelheiten ergeben sich noch aus den Fig. 3 und 4.

c) Über die chemische Natur der bindenden Gruppen.

Die Dissoziationskonstante einer Verbindung ist im allgemeinen eine für sie so charakteristische Zahl, dass es bis zu einem gewissen Grade möglich sein sollte, die von uns aufgefundenen sauren und basischen Gruppen auf Grund ihrer Dissoziationskonstanten chemisch zu identifizieren. In Tabelle 8 sind daher die Dissoziationskonstanten einiger Aminosäuren zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 8. Dissoziationskonstanten einiger Aminosäuren (nach BJERRUM)[2]).

Substanz	K_B	K_S
Leucin	$10^{-4{\cdot}15}$	$10^{-2{\cdot}26}$
Leucylglycin	$10^{-6{\cdot}08}$	$10^{-3{\cdot}38}$
Asparaginsäure (u. Glutaminsäure) 1. Stufe	$10^{-1{\cdot}8}$	$10^{-1{\cdot}98}$
Asparaginsäure (u. Glutaminsäure) 2. „	—	$10^{-3{\cdot}82}$
Lysin 1. Stufe	$10^{-1{\cdot}9}$	$10^{-1{\cdot}94}$
Lysin 2. „	$10^{-6{\cdot}96}$	—
Histidin 1. „	$10^{-5{\cdot}24}$	$10^{-1{\cdot}6}$
Histidin 2. „	$10^{-8{\cdot}24}$	—

Es zeigt sich, dass die Dissoziationskonstante der stärkeren basischen Gruppe ($K_B^{II} = 10^{-1{\cdot}96}$) der ersten Dissoziationskonstante des Lysins sehr nahe kommt. Diese gehört zu der ε-Aminogruppe des Lysins. Man kann hieraus schliessen, dass das im Albumin enthaltene Lysin mit der α-Aminogruppe in das Proteinmolekül eingebaut ist, und mit der endständigen Aminogruppe die Hydroxylionen bindet. Dass die Basenbindung hauptsächlich durch das Lysin zustande kommt, steht auch gut mit den Erfahrungen der organischen Analyse in Einklang.

[1]) Der Dissoziationsgrad ist hiernach noch höher als H. H. WEBER (loc. cit.) auf Grund seiner Versuche angenommen hat. [2]) BJERRUM, loc. cit.

Die Dissoziationskonstante der stärkeren sauren Gruppe ($K_S^{II} = 10^{-1 \cdot 9}$) ist wieder nahezu gleich der ersten Dissoziationskonstante der Asparagin- bzw. Glutaminsäure. Es muss hierbei allerdings bedacht werden, dass diese Konstante nicht zu der endständigen, sondern zu der α-Carboxylgruppe gehört. Hieraus wäre zu schliessen, dass die Dicarbonsäuren mit der endständigen Carboxylgruppe in die Peptidketten eingebaut sind. Die organische Chemie scheint in diesem Punkt noch nicht über genauere Erfahrungen zu verfügen.

Die schwächere basische Gruppe ($K_B^I = 10^{-4 \cdot 225}$) stimmt zwar auffallend gut mit Leucin überein; es ist aber nicht zu erwarten, dass in unseren Eiweisslösungen freies Leucin vorkommt. Mit den freien Aminogruppen von endständigen in Polypeptide eingebauten Aminosäuren besteht aber, wie die Tabelle zeigt, keine Übereinstimmung. Die Frage nach der chemischen Natur dieser Gruppen muss daher vorläufig offen gelassen werden.

Die schwächer saure Gruppe S_1($K_S^I = 10^{-3 \cdot 8}$) dissoziiert ähnlich wie die freien Carboxylgruppen von Polypeptiden.

Nimmt man an, die Gruppe G_0 sei basisch, mit der Dissoziationskonstante 10^{-8}, so käme sie dem Histidin sehr nahe. — Nimmt man an, sie sei sauer, so könnte man ihr vielleicht phenolischen Charakter zusprechen.

Bedenkt man wie ausserordentlich stark die Dissoziationskonstanten saurer und basischer Gruppen von deren Umgebung im Molekül abhängen und wie dicht in einem Eiweissmolekül die verschiedenartigsten chemischen Gruppen mit ihren vorläufig noch ganz unübersichtlichen gegenseitigen Beeinflussungen zusammengedrängt sind, dann wird man die Übereinstimmung der Konstanten von Eiweisskörpern und Aminosäuren wohl schon als recht befriedigend ansehen können. Genaueres wird man aber erst aussagen können, wenn ein grösseres Material über die Dissoziationskonstanten der Eiweisskörper vorliegt.

Es sei schliesslich noch auf einen Versuch eingegangen, der nach der Ansicht einiger Autoren[1]) beweist, dass die Säurebindung durch Aminogruppen besorgt würde. Er besteht darin, dass man die freien Aminogruppen eines Eiweisskörpers durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholische Hydroxylgruppen überführt, und darauf die Säurebindung des so erhaltenen Desaminoproteins misst. Es stellte

[1]) Blasel und Matula, Bioch. Z. 58, 417. 1913. Hitchcock, J. gen. Physiol. 6, 95. 1923 u. a.

sich hierbei regelmässig heraus, dass die Säurebindungskapazität durch die Desamidierung um einen Betrag herabgesetzt war, der der Menge der zerstörten Aminogruppen gleich war. Will man aber hieraus schliessen, dass die Aminogruppen Säure binden, so berücksichtigt man nicht genügend, dass die salpetrige Säure selbst eine Säure ist und daher bei der Desamidierung durch sie gleichzeitig säurebindende Gruppen abgesättigt werden, und zwar unabhängig von dem Schema, das man der Säurebindung zugrunde legt. Nach der älteren Auffassung spielt sich die Reaktion folgendermassen ab:

$$R\begin{matrix} COOH \\ NH_2 \end{matrix} + HNO_2 \rightarrow R\begin{matrix} COOH \\ NH_3^{\cdot} \end{matrix} + NO_2' \rightarrow R\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} + N_2 + H_2O,$$

dagegen nach der Zwitterionentheorie

$$R\begin{matrix} COO' \\ NH_3^{\cdot} \end{matrix} + \begin{matrix} H^{\cdot} \\ NO_2' \end{matrix} \rightarrow R\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} + N_2 + H_2O.$$

Wie man sieht, wird in beiden Fällen ein Wasserstoffion pro zersetzter Aminogruppe gebunden, also eine säurebindende Gruppe abgesättigt. Dieser Vorgang kann auch durch Dialyse nicht wieder rückgängig gemacht werden, denn das würde darauf hinauskommen, dass man das schliesslich entstehende Säureanion $HORCOO'$ von seinem Kation $H^{\cdot}$ trennt, was natürlich unmöglich ist.

III. Die Sekundärreaktion[1]).

Vor etwa 20 Jahren suchte ROBERTSON[2]) die Säure- und Basenbindung der Proteine dadurch zu erklären, dass Peptidbindungen durch die Einwirkung der Säuren und Basen aufgespalten und die bindenden Gruppen erst bei diesem Vorgang freigemacht würden. Diese Vorstellung wurde bald darauf völlig aufgegeben. Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen auch deutlich, dass für die Primärreaktion dieser Bindungstypus nicht zutrifft. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass der Vorgang der Sekundärreaktion hierdurch im wesentlichen richtig erfasst wird.

[1]) Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über unsere (loc. cit.) veröffentlichten Arbeiten am Casein (loc. cit.) geben. Die früheren Untersuchungen von ETTISCH und SACHSSE (Bioch. Z. **230**, 115. 1931) und besonders ETTISCH, SACHSSE und LANGE (Bioch. Z. **230**, 93. 1931), ferner von uns selbst angestellte Vorversuche machen es sehr wahrscheinlich, dass bei den Eiweisskörpern im Serum dieselben Verhältnisse vorliegen. [2]) ROBERTSON, Physikal. Chemie der Proteine. Dresden 1912.

Aus den in Fig. 2 dargestellten Messungen geht in der Tat hervor, dass im Verlaufe der Sekundärreaktion neue basenbindende Gruppen frei werden, denn die Basenbindung am Schluss der Sekundärreaktion überschreitet in einem grossen Konzentrationsbereich den Sättigungswert der primären Bindung. Nehmen wir an, dass die neu auftretenden Gruppen durch Aufspaltung von Peptidbindungen entstehen, was wohl am wahrscheinlichsten ist, so wäre der Chemismus der Reaktion durch folgende Gleichungen darzustellen

$$R^1 \cdot CO \cdot NH \cdot R^2 + NaOH = R^1 \cdot COONa + R^2NH_2$$

und

$$R^1 \cdot CO \cdot NH \cdot R^2 + HCl + H_2O = R^1 \cdot COOH + R^2NH_3Cl,$$

die sich von den Gleichungen der Primärreaktion (1) und (2) grundsätzlich unterscheiden.

Durch einen weiteren Versuch konnten wir nachweisen, dass das Auftreten dieser Gruppen mit Spaltungen des ursprünglichen Moleküls verbunden ist. Während nämlich — wie wir zeigten — in einer neutralen Caseinlösung fast gar keine durch eine Kollodiummembran diffundierenden Anteile vorkommen, befinden sich in einer mit Alkali behandelten Caseinlösung (auch nachdem das Alkali wieder mit HCl neutralisiert ist) beträchtliche Mengen diffusionsfähiger Bruchstücke des ursprünglichen Caseins, und zwar um so mehr, je konzentrierter das Alkali war, das vorher eingewirkt hat (Fig. 5, Kurve II). Dass diese irreversible Abspaltung niedermolekularer Teile aus dem Casein mit dem Auftreten der neuen bindenden Gruppen im Zusammenhang steht, wurde nachgewiesen, indem wir zeigten, dass beide Reaktionen zu ihrem Ablauf die gleiche Zeit, etwa 20 Stunden brauchen.

Einen weiteren Einblick in den Spaltungsvorgang bekamen wir durch die Verfolgung des Einflusses von Alkali auf die Viscosität von Caseinlösungen. Es ist schon lange bekannt, dass Alkali diese herabsetzt. Wir wiesen nach, dass diese Viscositätsherabsetzung im Zusammenhang mit dem Spaltungsvorgang steht. Neutralisiert man nämlich das Alkali, nachdem es 20 Stunden eingewirkt hat, durch Zugabe von Säure, so stellt sich nicht wieder die ursprüngliche Viscosität her, sondern die Viscosität bleibt herabgesetzt, und zwar ist dieser Effekt um so grösser, je stärker konzentriert das einwirkende Alkali war (Kurve I in Fig. 5). Wir sehen aus der Figur, dass diese irreversible Viscositätsherabsetzung sehr ausgeprägt symbat mit der Spaltung geht. In beiden Fällen zeigt der Effekt erst oberhalb von $p_H = 11$ ein merkliches Ausmass. — Ein weiterer Beweis für den Zusammen-

hang der beiden Vorgänge ist deren zeitlicher Verlauf. Auch der Viscositätsverlauf ist erst nach etwa 20 Stunden abgeschlossen[1]).

Eine genauere Diskussion dieses Verlaufs zeigt nun, dass in der Sekundärreaktion noch ein weiterer Vorgang enthalten ist. Fast bei

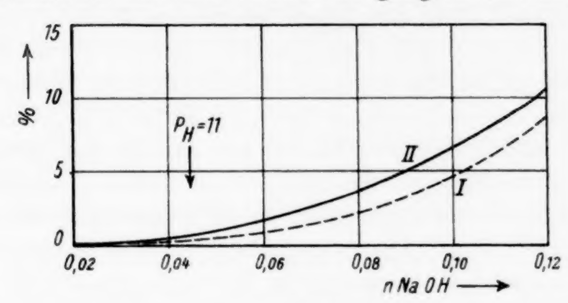


Fig. 5.

I irreversible Viscositätserniedrigung, in % der ursprünglichen Viscosität und *II* diffusionsfähiger Anteil in % der gesamten Menge einer 3 %igen Caseinlösung nach vorübergehender Einwirkung verschieden starken Alkalis.

allen Proteinen nimmt die Viscosität nicht sofort nach der Alkalizugabe ab, sondern steigt zuerst vorübergehend zu einem Maximum an[2]), das im Falle des Caseins nach 5 bis 10 Minuten durchlaufen wird (Fig. 6). Für das Casein lässt sich nun beweisen, dass dieser zuerst

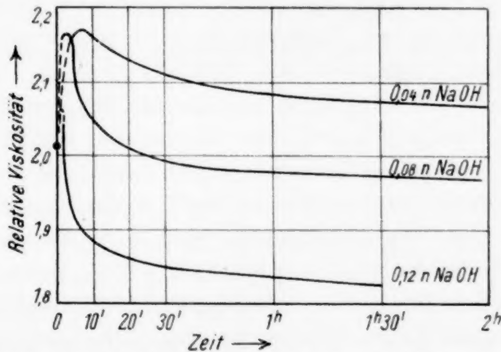


Fig. 6. Zeitverläufe der Viscosität einer 3 %igen Caseinlösung bei Einwirkung verschieden starker Natronlauge.

[1]) Wie uns Herr P. v. Mutzenbecher mitteilt, erstreckt sich nach den neusten Untersuchungen mit der Svedbergschen Ultrazentrifuge der Stabilitätsbereich der Serumproteine von p_H 4·0—11·5. Auch Abderhalden und P. Möller (Z. physiol. Ch. **176**, 207. 1928) fanden bei bestimmten Polypeptiden Spaltungen in der Gegend von 11·7. [2]) Siehe hierüber Pauli, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Dresden und Leipzig 1920. Ettisch und Sachsse, Bioch. Z. **230**, 115. 1931.

auftretende Anstieg der Viscosität auf einer Erhöhung der Raumbeanspruchung der Proteinmoleküle beruht. Einen Hinweis darauf, wodurch dieser zustande kommt, gibt ein Vergleich mit der Einwirkung von Neutralsalz auf die Viscosität. Dieses setzt nämlich innerhalb der ersten Minuten nach der Zugabe die Viscosität herab (ohne, wie wir nachwiesen, das Molekül zu spalten). Eine einfache Erklärung dieser Veränderungen der Raumbeanspruchung der Proteinmoleküle unter dem Einfluss von Ionen scheint uns dadurch gegeben zu sein, dass der Ladungszustand der Moleküle von Einfluss auf deren Gestalt ist. Erhöhung des Ladungszustands (als Anion durch Säure oder als Kation durch Base) würde demnach zu einer Dehnung des Moleküls führen, die etwa durch Abspreizung langer Hauptvalenzketten zustande kommen könnte, Erniedrigung des Ladungszustands (z. B. infolge Inaktivierung durch Neutralsalz) dagegen zu einer Schrumpfung. Bedenkt man, welch grosse Zahl an Einzelionen in einem Proteinmolekül enthalten sind (siehe Abschn. II, d), so ist diese Annahme wohl nicht unwahrscheinlich.

Während die irreversible Spaltung, wie gesagt, erst oberhalb von $p_H = 11$ in merklichem Mass auftritt, zeigen die Zeitmessungen der Viscosität, dass auch schon bei niedrigerem p_H-Spaltungen auftreten müssen (die allerdings reversibel sind), denn wie Fig. 6 zeigt, folgt auf den Anstieg der Viscosität auch schon bei geringer Alkalikonzentration ein beträchtlicher Abstieg derselben, der allerdings wegen des starken Dehnungseffekts im Endwert der Viscosität nur sehr schwach zum Ausdruck kommt. Wir konnten es wahrscheinlich machen, dass diese Spaltungen die Folge eines inneren Spannungszustands des Proteinmoleküls sind, der von seiner hohen, durch das Alkali hervorgerufenen Aufladung herrührt, und im ersten Stadium der Reaktion, wie oben gezeigt, zu der Dehnung des Moleküls führt. Setzt man nämlich gleichzeitig mit der Natronlauge Kochsalz der Lösung zu, wodurch die Aktivität der Moleküle zurückgedrängt wird, so unterbleibt die Spaltung. Fig. 7 soll diesen Effekt darlegen. Kurve I zeigt die Viscosität einer reinen Caseinlösung in Abhängigkeit von der zugesetzten Alkalimenge. Man sieht, dass diese erst langsam, dann stärker abfällt. Kurve II zeigt dasselbe in einer Lösung, die 0·01 norm. $NaCl$ enthält. Das Bild ist hier stark verändert. Auf Grund unserer Vorstellungen ist die Kurve II so zu verstehen, dass das Kochsalz durch Inaktivierung des Caseinmoleküls dessen ursprünglichen Dehnungszustand herabsetzt: niedrigerer Anfangswert. Gibt man nun Alkali hinzu, so

wird die Ladung des Moleküls als Kation heraufgesetzt, im ganzen aber nicht so stark wie ohne Kochsalz. Deshalb tritt zwar die Dehnung ein, nicht aber die Spaltung, und infolgedessen kommt es schliesslich in einem grossen Bereich zu einer Erhöhung der Viscosität durch Natronlauge, während Natronlauge bei Kochsalzabwesenheit die Viscosität im Endeffekt herabsetzt. Bei höherem Alkaligehalt ($p_H > 11\text{·}5$) tritt aber trotz der Anwesenheit von *NaCl* die Spaltung ein: die Viscosität sinkt dann wieder ab.

Weitere Versuche — auf die genauer einzugehen, hier zu weit führen würde — zeigten dann, dass die unterhalb von $p_H = 11$ nur als Folge des Ladungszustands der Moleküle eintretenden Spaltungen

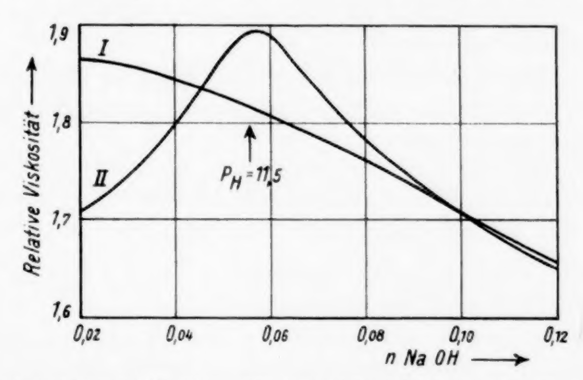


Fig. 7. Endeinstellung der Viscosität in Abhängigkeit von der Konzentration der Natronlauge. *I* ohne Kochsalz. *II* bei Anwesenheit von 0·01 norm. *NaCl*. (2·5 % ige Caseinlösung.)

vollständig reversibel sind. Durch sie werden wohl nur Nebenvalenzbindungen gelöst, die bei Wiederherstellung des ursprünglichen Ladungszustandes leicht wieder zusammentreten. Die irreversiblen, bei höherem p_H erfolgenden Spaltungen bedeuten dagegen einen starken chemischen Eingriff in den Bau des Moleküls, wie ja schon aus dem Auftreten neuer basenbindender Gruppen hervorgeht. Es handelt sich bei ihnen wohl um die Auflösung von Peptidbindungen und ähnliches unter dem katalytischen Einfluss der Hydroxylionen. Um einen genaueren Einblick in diese Vorgänge zu bekommen, haben wir eine neuartige Methode — die elektrochemische Analyse[1] — ausgebildet, auf deren Resultate wir aber an dieser Stelle nicht näher eingehen können.

[1]) Ettisch und Schulz II.

Zusammenfassung.

I. Der zeitliche Verlauf der Reaktion eines Proteins mit einer Base zerfällt in zwei deutlich getrennte Abschnitte: eine momentan erfolgende Primärreaktion, und eine zu ihrem Ablauf etwa 20 Stunden brauchende Sekundärreaktion. — Bei der Reaktion mit Säure ist die Sekundärreaktion nur sehr schwach ausgeprägt.

II. Die während der Primärreaktion gebundene Menge Alkali strebt bei zunehmender Gleichgewichtskonzentration des Alkalis asymptotisch einem Sättigungswert zu. Diese maximal pro Gramm Protein gebundene Menge Base bzw. Säure ist unabhängig von der Proteinkonzentration. — Die sekundär gebundene Menge strebt keinem Sättigungswert zu, sondern steigt im untersuchten p_H-Bereich bei wachsendem Alkaligehalt beliebig an.

III. Die Primärreaktion lässt sich als eine dem Massenwirkungsgesetz gehorchende Ionenreaktion formulieren, gemäss dem Bjerrumschen Zwitterionenschema

$$RCOO' + H^{\cdot} = RCOOH$$

bzw.

$$RNH_3^{\cdot} + OH' = RNH_2 + H_2O.$$

Es lassen sich hierbei im Bereich von p_H 1·2 bis p_H 12·8 drei alkalibindende und zwei säurebindende Gruppen nach ihren Dissoziationskonstanten trennen, und ihre Mengenverhältnisse bestimmen.

IV. Auf Grund der Mengenverhältnisse und der Dissoziationskonstanten der einzelnen bindenden Gruppen lässt sich der isoelektrische Punkt des Serumalbumins berechnen. Auch der Dissoziationsgrad der verschiedenen sauren und alkalischen Gruppen, sowie der Ladungszustand des gesamten Moleküls bei jedem p_H kann angegeben werden.

V. Die bindenden Gruppen lassen sich auf Grund ihrer Konstanten zum Teil als Gruppen bestimmter Aminosäuren identifizieren.

VI. Die Sekundärreaktion besteht oberhalb von $p_H = 11$ hauptsächlich in einer irreversiblen Aufspaltung des Proteinmoleküls in kleinere Bruchstücke, wobei neue bindende Gruppen frei werden, nach den Gleichungen

$$R^1 \cdot CO \cdot NH \cdot R_2 + NaOH = R^1 \cdot COONa + R^2NH_2$$

$$R^1 \cdot CO \cdot NH \cdot R_2 + HCl + H_2O = R^1 \cdot COOH + R^2 \cdot NH_3Cl.$$

VII. Unterhalb von p_H 11 finden auch Spaltungen statt, die jedoch reversibel sind und nur vom Ladungszustand der Moleküle abhängen.

Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht.

Von

A. Frumkin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 33.)

Diskussion des Zusammenhangs zwischen der Grösse der Überspannung und der Verteilung der $H^{\cdot}$-Ionen in der Oberflächenschicht. Aufstellung einer Beziehung zwischen der Überspannung und dem elektrokinetischen Potential.

Nach ERDEY-GRUZ und VOLMER[1]) ist die Entladungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$-Ionen an einer Metallelektrode der Grösse

$$[H^{\cdot}]_s e^{-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}} \tag{1}$$

proportional, wo $[H^{\cdot}]_s$ die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in der Doppelschicht, φ die Potentialdifferenz Elektrode—Lösung und α_1 eine Konstante bedeutet. Die Annahme der Proportionalität mit $[H^{\cdot}]_s$ führt aber, worauf auch diese Autoren selbst hinweisen[2]), zu gewissen Schwierigkeiten bei der Ableitung der Gleichgewichtsbeziehung, da in der letzten die Konzentration in der Lösung $[H^{\cdot}]$ und nicht die in der Doppelschicht $[H^{\cdot}]_s$ auftreten muss. Im nachfolgenden möchte ich diese Verhältnisse etwas präzisieren, wodurch die Aufstellung einer Beziehung zwischen dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs und dem Bau der Doppelschicht ermöglicht wird. Wir wollen zunächst mit ERDEY-GRUZ und VOLMER annehmen, dass nur die $H^{\cdot}$-Ionen entladen werden, welche mit dem Metall in unmittelbarer Berührung stehen. Bezeichnen wir mit ζ das mittlere Potential in der Ebene, welche durch die Zentren dieser Ionen geht (Potential im Innern der Lösung gleich Null), so gilt für eine Doppelschicht die von der Sättigung noch genügend weit entfernt ist, die Beziehung:

$$[H^{\cdot}]_s = [H^{\cdot}] e^{-\frac{\zeta F}{RT}}. \tag{2}$$

Die Annahme einer schwachen Besetzung der Doppelschicht ist bei negativer Ladung der Metalloberfläche immer berechtigt. In der Tat ist die aus kapillarelektrischen Daten bestimmte Kapazität in

[1]) ERDEY-GRUZ und VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 209. 1930. [2]) Loc. cit., S. 210.

diesem Falle etwa gleich $19 \cdot 10^{-6}$ Farad pro Quadratzentimeter[1]), woraus sich die Zahl der Ionen pro Quadratzentimeter bei einem Potentialsprung von 1 Volt zu

$$\frac{19 \cdot 10^{-6} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{96540} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{14}$$

berechnen lässt. Die maximale Zahl von Ionen, welche pro Quadratzentimeter Oberfläche Platz finden können, ist dagegen, wenn man den Ionenradius gleich $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ setzt, $1{\cdot}28 \cdot 10^{15}$.

Bezeichnen wir weiterhin den Potentialabfall in der HELMHOLTZschen Doppelschicht mit ψ ($\psi = \varphi - \zeta$), und machen von dem Ansatz von ERDEY-GRUZ und VOLMER Gebrauch, führen aber in (1) statt φ die Grösse ψ ein, so bekommen wir für die Zahl der pro Sekunde entladenen $H^{\cdot}$-Ionen:

$$k_1 [H^{\cdot}]_s e^{-\frac{\alpha_1 \psi F}{RT}} = k_1 [H^{\cdot}] e^{-\frac{\alpha_1 \psi F}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}}. \tag{3}$$

Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorgangs der Ionisierung von H-Atomen ist durch die Grösse

$$k_2 [H] e^{\frac{\alpha_2 \psi F}{RT}} \tag{4}$$

gegeben, wo $[H]$ sowohl die Oberflächenkonzentration wie auch die ihr proportionale Volumenkonzentration der H-Atome bedeuten kann. Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (3) und (4) bekommt man die Gleichgewichtsbedingung

$$(\alpha_1 + \alpha_2)\psi + \zeta = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^{\cdot}]}{[H]} + \text{const};$$

folglich gilt $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. ERDEY-GRUZ und VOLMER nehmen an, dass $\alpha_1 = \alpha_2$ ist; unter dieser Voraussetzung bekommt der Ausdruck (3) die Form

$$k_1 [H^{\cdot}] e^{-\frac{\psi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}} = k_1 [H^{\cdot}] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}, \tag{5}$$

wo φ die frühere Bedeutung hat.

Bezeichnen wir mit i die Stromstärke an der Kathode, so folgt aus (5)

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^{\cdot}] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}. \tag{6}$$

[1]) Vgl. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 250. 1928. Die aus kapillarelektrischen Daten berechneten Kapazitätswerte scheinen mir zur Zeit die sichersten zu sein; direkte Messungen des Ladungsstromes einer Hg-Oberfläche ergeben bekanntlich merklich kleinere Werte, was also eine noch geringere Besetzung der Oberfläche ergeben würde. Von einer näheren Diskussion dieser Frage möchte ich hier absehen, da sie in einer Arbeit behandelt werden soll, welche demnächst in Sow. Phys. erscheinen wird.

Die Grösse ζ ist nach der Theorie von STERN[1]) dem bekannten elektrokinetischen Potential der Kolloidchemie gleich oder von diesem jedenfalls wenig verschieden. Bei konstanter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration reduziert sich Gleichung (6) auf:

$$\varphi + \zeta = -\frac{2RT}{F}\ln i + \text{const.} \qquad (6a)$$

Die anfangs erwähnte Schwierigkeit ist jetzt aufgehoben; dagegen weicht die Beziehung (6a) zwischen φ und i von der, die ERDEY-GRUZ und VOLMER auf Grund von Versuchen von BAARS[2]) und BOWDEN[3]) für richtig halten, nämlich

$$\varphi = -\frac{2RT}{F}\ln i + \text{const} \qquad (7)$$

etwas ab, da ζ eine Funktion von φ ist. Die Grösse dieser Abweichung kann man abschätzen, wenn man ζ nach der Theorie von STERN berechnet, wie dies weiter unten auseinandergesetzt wird. Betrachten wir z. B. die Intervalle der φ-Werte, auf die sich die Messungen der Wasserstoffüberspannung an tropfendem Quecksilber von HERASYMENKO und ŠLENDYK[4]) beziehen. Einige ζ-Werte sind mit den entsprechenden φ-Werten bei zwei verschiedenen Konzentrationen in der nachfolgenden kleinen Tabelle zusammengestellt. Die φ-Werte wurden in dieser Arbeit gegen eine normale Kalomelelektrode gemessen, was durch den Index φ_k angedeutet werden soll.

Tabelle 1. Abhängigkeit des ζ-Potentials von dem Abscheidungspotential φ_k, berechnet nach der Theorie von STERN.

0·1 norm. HCl		0·001 norm. HCl	
φ_k	ζ	φ_k	ζ
− 1·20	− 0·070	− 1·30	− 0·184
− 1·30	− 0·075	− 1·40	− 0·189
− 1·40	− 0·079		

Die Veränderung von ζ beträgt also in dem Intervall, in welchem Überspannungsmessungen ausgeführt werden, nur einen kleinen Bruchteil der Veränderung von φ, so dass die entsprechende Korrektur in den Grenzen der Versuchsfehler bleibt. Die Verhältnisse würden wesentlich

[1]) STREN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [2]) BAARS, Ber. Ges. Beförd. Naturw. Marburg **63**, 213. 1928. [3]) BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 107. 1929. BOWDEN und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. **120**, 59. 1928. Bei höheren Stromstärken findet allerdings BOWDEN einen doppelt so grossen Wert des Koeffizienten vor ln i. [4]) HERASYMENKO und ŠLENDYK, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123. 1930.

anders in der Nähe des kapillarelektrischen Maximums liegen, da in diesem Falle, besonders in verdünnteren Lösungen, die Grösse ζ sich φ nähert. Die Ausführung solcher Messungen bereitet aber wenigstens im Falle von *Hg* grosse experimentelle Schwierigkeiten. Bei extrem hohen Verdünnungen wird übrigens bei allen Polarisationen ζ gleich φ und die Neigung der φ—$\ln i$-Kurven müsste auf die Hälfte heruntergehen. Experimentelles Material, welches zur Prüfung dieser Beziehung geeignet wäre, liegt aber nicht vor.

Nach der Überspannungstheorie von HEYROVSKY[1]) ist der langsame Vorgang bei der Bildung von Wasserstoff nicht in der Entladung von $H^{\cdot}$-Ionen, sondern in der Reaktion zwischen den adsorbierten H-Atomen (unter intermediärer Bildung von negativen H'-Ionen) und den $H^{\cdot}$-Ionen der Doppelschicht zu suchen, wobei angenommen wird, dass die jeweilige Konzentration der H-Atome in der Oberfläche vom Gleichgewichtswert nicht merklich abweicht. Die hier auseinandergesetzte Betrachtungsweise kann auch auf diese Vorstellung angewandt werden. Die Entladungsgeschwindigkeit wird in diesem Falle der Grösse

$$[H][H^{\cdot}]_s = [H^{\cdot}]^2 e^{-\frac{\varphi F}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$$

proportional sein; wir erhalten also die Beziehung

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F}\ln[H^{\cdot}] - \frac{RT}{F}\ln i + \text{const}, \qquad (8)$$

welche den exakten Ausdruck für die Theorie von HEYROVSKY ergibt. Diese Beziehung unterscheidet sich von (6) nur durch den Wert des Koeffizienten, welcher vor $\ln i$ steht. Während die oben zitierten, mit ruhendem *Hg* und verschiedenen festen Metallen ausgeführten Versuche, wie schon erwähnt, in Übereinstimmung mit (6) und (7) einen etwa 0·116 Volt gleichen Wert für diesen Koeffizienten ergeben (dekadische Logarithmen), finden HERASYMENKO und ŠLENDYK[2]) an tropfendem *Hg* einen wesentlich kleineren Wert, nämlich 0·087, welcher zwischen $\frac{2RT}{F}$ 2·302 und $\frac{RT}{F}$ 2·302 liegt. Die Ursache dieser Diskrepanz ist zur Zeit nicht klar, aber die Annahme, von der HEYROVSKY ausgeht, nämlich, dass die Reaktion zwischen negativen und positiven Wasserstoffionen langsam verläuft, ist physikalisch nicht sehr wahrscheinlich, so dass wir der Theorie von VOLMER wohl den Vorzug geben müssen.

1) HEYROVSKY, Rec. Trav. chim. **46**, 582. 1927. 2) HERASYMENKO und ŠLENDYK, loc. cit. HERASYMENKO, Z. Elektrochem. **34**, 129. 1928.

Wir wollen jetzt die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials φ von der Konzentration der Lösung bei konstant gehaltener Stromstärke betrachten. In diesem Falle gehen die Gleichungen (6) und (8) in dieselbe Beziehung über

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^{\cdot}] + \text{const.} \tag{9}$$

Wir wollen zunächst an Hand dieser Gleichung den Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auf φ untersuchen. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Versuche werden in Gegenwart eines grossen Überschusses eines Fremdelektrolyten ausgeführt, so dass die Grösse ζ bei Veränderung von $[H^{\cdot}]$ konstant bleibt. In diesem Falle verschiebt sich nach (9) die Grösse φ um 0·116 bei zehnfacher Verkleinerung der $H^{\cdot}$-Konzentration. Dieser Schluss steht mit dem Ergebnis von HERASYMENKO und ŠLENDYK in bester Übereinstimmung. BOWDEN[1]) findet dagegen, dass die Überspannung bei kleinen Stromstärken von $[H^{\cdot}]$ unabhängig ist, d. h. φ ändert sich bei zehnfacher Verkleinerung von $[H^{\cdot}]$ wie das reversible Wasserstoffpotential um 0·058. Bei höheren Stromstärken beobachtete aber BOWDEN wie HERASYMENKO und ŠLENDYK eine doppelt so grosse Verschiebung.

2. Wird die Verdünnung der Säure in Abwesenheit von Fremdelektrolyten ausgeführt, so ändert sich ζ mit der Konzentration, und zwar gilt, wie aus der Theorie von STERN leicht ersichtlich ist[2]), bei nicht zu hohen (aber auch nicht extrem niedrigen) Konzentrationen die Beziehung

$$\zeta \sim \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}] \tag{10}$$

und folglich

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^{\cdot}] + \text{const.} \tag{11}$$

[1]) BOWDEN, Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928. [2]) Aus der Theorie von STERN folgt in diesem Falle (den Sinn der Bezeichnungen siehe weiter unten):

$$k(\varphi - \zeta) = -dF[H^{\cdot}]\left(e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - e^{\frac{\zeta F}{RT}}\right) - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}}\,[H^{\cdot}]^{1/2}\left(e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - e^{\frac{\zeta F}{2RT}}\right).$$

Bei mittleren Verdünnungen und hohen φ-Werten ist $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ gross gegen Eins, und ζ klein gegen φ, so dass diese Gleichung sich auf folgende reduziert:

$$k\varphi \sim -dF[H^{\cdot}]\,e^{-\frac{\zeta F}{RT}} - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}}\,[H^{\cdot}]^{1/2}\,e^{-\frac{\zeta F}{2RT}}.$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die im Text angeführte Beziehung, wenn man φ als annähernd konstant betrachtet.

In diesem Falle sollte also das Abscheidungspotential von der $[H^{\cdot}]$-Ionenkonzentration genau so wie das reversible H_2-Potential abhängen. Messungen, die zur Prüfung dieses Schlusses geeignet wären, sind nur von Herasymenko und Šlendyk ausgeführt worden.

Herasymenko und Šlendyk geben die Grösse des Abscheidungspotentials φ_k an, welche einer bestimmten Stromstärke[1]) bei verschiedenen $[H^{\cdot}]$-Werten entsprechen. Ich habe aus diesen Daten nach Gleichung (9) die entsprechenden ζ-Werte berechnet (Tabelle 2, 3. Reihe) und mit denen nach der Theorie von Stern ermittelten verglichen. Die Konstante in Gleichung (9) wurde aus dem mit einer 0·1 norm. HCl-Lösung beobachteten φ_k-Wert und dem zugehörigen nach Stern berechneten ζ-Wert bestimmt.

Tabelle 2.

$[H^{\cdot}]$	Abscheidungspotential φ_k nach H. und Š.	ζ ber. nach Gleichung (9)	ζ ber. nach der Theorie von Stern	ζ ber. aus der Neutralsalzwirkung (unterer Grenzwert)
0·1 norm.	– 1·224	[– 0·071]	– 0·071	– 0·063
0·01 „	– 1·286	– 0·125	– 0·128	– 0·109
0·001 „	– 1·378	– 0·149	– 0·188	– 0·131
0·0001 „	– 1·475	– 0·167	– 0·247	

Im Falle einer 0·01 norm. Lösung herrscht also gute Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (9) und nach der Theorie der Doppelschicht berechneten ζ-Werten, bei höheren Verdünnungen bleiben aber die Daten der 3. Reihe hinter denen der 4. Reihe stark zurück. Diese Diskrepanz wird noch deutlicher beim Vergleich der beobachteten Abscheidungspotentiale mit den Forderungen der Gleichung (10). Die Verschiebung des φ-Wertes beim Übergang von 0·1 norm. zu 0·01 norm. liegt in der Tat dem theoretischen Wert 0·058 recht nahe, übersteigt aber bei weiterer Verdünnung diese Grösse um einen merklichen Betrag. Über den Grund dieser Abweichung lässt sich zur Zeit nichts bestimmtes aussagen. Herasymenko und Šlendyk deuten die beobachteten Resultate von der Annahme ausgehend, dass in verdünnteren Lösungen $[H^{\cdot}]_s$ der Grösse $[H^{\cdot}]$ proportional ist, was in Verknüpfung mit der Theorie von Heyrovsky zur Beziehung

$$\varphi = \frac{2\,RT}{F}\ln[H^{\cdot}] - \frac{RT}{F}\ln i + \text{const.}$$

[1]) Da die Versuche mit tropfendem Hg ausgeführt worden sind, musste die beobachtete Stromstärke noch auf den Ladungsstrom der Tropfelektrode korrigiert werden.

führt. Diese Annahme ist aber mit der Theorie der Doppelschicht unverträglich; in der Tat folgt aus (10) und (2), dass $[H^{\cdot}]_s$ bei den in Betracht kommenden Verdünnungen von der Konzentration der Säure in der Lösung praktisch unabhängig ist[1]). Die Richtigkeit des letzteren Schlusses wird übrigens gerade durch die Angaben von Herasymenko und Šlendyk bestätigt: Letztere finden nämlich, dass die Stärke des Tropfelektrodenstromes, also die Ladung der *Hg*-Oberfläche bei den angewandten Polarisationen von der Konzentration praktisch unabhängig ist[2]). Alles in allem sind die in der Literatur vorhandenen Daten über die Abhängigkeit der Überspannung von der Konzentration teils zu widersprechend, teils wohl auch zu ungenau, als dass man einen sicheren Schluss über die Brauchbarkeit der Gleichung (9) zur Deutung dieser Konzentrationsabhängigkeit fällen könnte.

Dagegen gibt es einen besonders einfachen Fall, wo der Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Bau der Doppelschicht deutlich zutage tritt, und auf Grund von (9) auch quantitativ ausgewertet werden kann. Diesen Fall haben wir vor uns, wenn wir beide Grössen $[H^{\cdot}]$ und i konstant halten, also die Veränderung der Überspannung bei Zugabe eines Neutralsalzes untersuchen. Gleichung (9) reduziert sich jetzt auf die einfache Beziehung

$$\varphi + \zeta = \text{const.} \tag{12}$$

Aus der Verschiebung des Abscheidungspotentials beim Neutralsalzzusatz lässt sich also unmittelbar die Veränderung des ζ-Potentials bestimmen. Gleichung (12) ermöglicht auf diese Weise eine einfache Berechnung des ζ-Potentials aus Polarisationsmessungen, während bis jetzt diese Grösse nur aus elektrokinetischen Daten ermittelt werden konnte. In dem Spezialfall, wenn durch einen geeigneten Neutralsalzzusatz das ζ-Potential praktisch ganz unterdrückt werden kann, ergibt Gleichung (12) sogar direkt den Absolutwert des ζ-Potentials in der ursprünglichen Lösung. Z. B. ist nach Herasymenko und Šlendyk φ_k in 0·01 norm. HCl gleich $-1·286$, in 0·02 norm. HCl + norm. $BaCl_2$ dagegen gleich $-1·395$, und folglich ζ in 0·01 norm. HCl gleich $-0·109$, wenn letztere Grösse in Gegenwart von norm. $BaCl_2$ vernachlässigt wird. In Wirklichkeit ist diese noch etwa gleich $-0·018$ (siehe weiter unten), so dass diese Berechnung nur einen

[1]) Dieser Schluss gilt selbstverständlich nur in genügender Entfernung vom kapillarelektrischen Maximum, also bei stärkeren kathodischen Polarisationen.
[2]) Loc. cit., S. 126.

unteren Grenzwert liefert; der Fehler, welcher der Vernachlässigung dieses Restbetrags entstammt, ist aber klein. Auf diese Weise sind die Zahlen der 5. Reihe der Tabelle 2 berechnet; unter allen Neutralsalzzugaben, die von HERASYMENKO und ŠLENDYK untersucht worden sind, habe ich die Kombination mit norm. $BaCl_2$ (norm. $CaCl_2$, norm. $SrCl_2$) ausgewählt, da letztere die grösste Ionenstärke hat und auch die stärkste Verschiebung von φ_k ergab. Es ist sehr bemerkenswert, dass man auf diese Weise zu Zahlen gelangt, welche im Falle von 0·1- norm. und 0·01 norm. HCl denen an Hand der Theorie von STERN

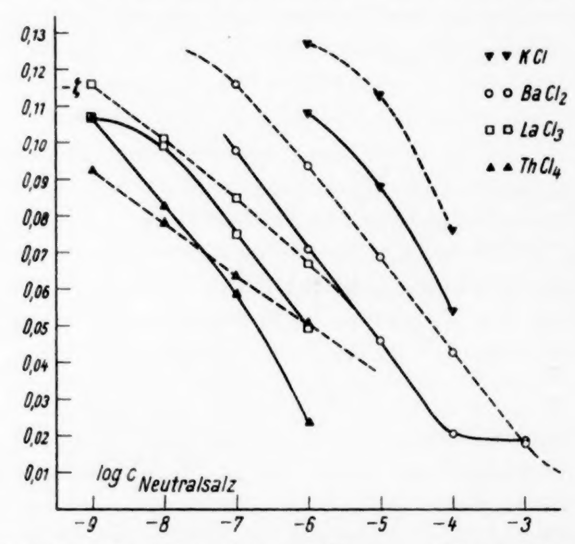


Fig. 1. Abhängigkeit des ζ-Potentials in 0·01 norm. HCl von der Neutralsalzkonzentration. Gestrichelte Kurven — berechnet nach der Theorie von STERN. Ausgezogene Kurven — berechnet aus Polarisationsmessungen.

berechneten sehr nahe liegen, in 0·001 norm. HCl ist aber das aus Polarisationsmessungen ermittelte ζ-Potential wieder zu klein. Weiterhin ist es von Interesse zu ermitteln, welche Abhängigkeit der Grösse ζ von der Konzentration des Neutralsalzes sich aus Gleichung (12) ergibt; diese Prüfung kann wiederum an Hand der Daten von HERASYMENKO und ŠLENDYK ausgeführt werden. Da direkte elektrokinetische Messungen mit Quecksilber nicht ausführbar sind, müssen allerdings auch in diesem Falle zur Kontrolle die nach der STERNschen Theorie berechneten ζ-Werte herangezogen werden. Ich habe auf diese Weise die Versuchsdaten von HERASYMENKO und ŠLENDYK, die sich auf

0·01 norm. *KCl* in Gegenwart von verschiedenen Neutralsalzen beziehen, bearbeitet; die Resultate sind in Fig. 1 zusammengestellt (Konzentration des Neutralsalzes in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter). Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gleichung (12), die gestrichelten nach der Theorie von STERN berechnet. Zur Ermittlung der Konstante in Gleichung (12) dienten die Werte von φ und ζ, welche sich auf 0·01 norm. *HCl* in Abwesenheit von Neutralsalzen beziehen: $\varphi_k = -1·286$ (nach HERASYMENKO und ŠLENDYK), $\zeta = -0·128$ (Tabelle 2), also const. $= -1·414$.

Die Berechnung nach der Theorie von STERN wurde unter der oben schon diskutierten Annahme durchgeführt, dass die Doppelschicht von der Sättigung weit entfernt ist. Ausserdem habe ich auf die Einführung von spezifischen Adsorptionspotentialen verzichtet und die Aktivität der Ionen ihrer Konzentration gleichgesetzt[1]). Weitere Einzelheiten sollen an Hand eines Beispiels, nämlich einer Lösung von $HCl + ThCl_4$ erörtert werden. Es seien c_1, c_2 und c_3 die Konzentrationen der drei Ionen $H^{\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und Cl' in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter, k die Kapazität und d die Dicke der HELMHOLTZschen Doppelschicht, D die Dielektrizitätskonstante des Wassers und $x = \frac{F\zeta}{RT}$. Dann ist unter den schon erwähnten Vereinfachungen die Ladung die in der HELMHOLTZschen Doppelschicht pro Quadratzentimeter sitzt:

$$\varepsilon_1 = dF(c_1 e^{-x} + c_2 e^{-4x} - c_3 e^{x}),$$

während die Ladung der diffusen Schicht nach GOUY[2])

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} \sqrt{c_1(e^{-x} - 1) + \frac{c_2}{4}(e^{-4x} - 1) + c_3(e^{x} - 1)}$$

gleichzusetzen ist; die totale Ladung der Metalloberfläche ist schliesslich nach STERN gleich

$$k(\varphi - \zeta) = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2. \qquad (13)$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass die Glieder mit e^{x} in unserem Falle neben den anderen Summanden immer vernachlässigt werden können; führen wir noch die Bezeichnungen

$$c_1 + {}^1/_4 c_2 + c_3 = a$$

und

$$c_1 e^{-x} + {}^1/_4 c_2 e^{-4x} = z^2 + a \qquad (14)$$

ein, so bekommen wir aus (13) die Gleichung

$$z^2 + \frac{1}{4dF}\sqrt{\frac{RTD}{2\pi}}\, z + \left(a - {}^3/_4 c_1 e^{-x} + \frac{k(\varphi - \zeta)}{4dF}\right) = 0. \qquad (15)$$

Die Grösse d habe ich einfach dem Durchmesser eines Wassermoleküls, d. h. $3·1 \cdot 10^{-8}$ cm gleichgesetzt, also wiederum keine individuelle Ionenkonstanten berücksichtigt. Für k ergeben kapillarelektrische Messungen im Gebiet der kathodischen Polarisationen Werte, die zwischen 17 und $20 \cdot 10^{-6}$ Farad pro Quadratzenti-

[1]) Die Einführung der spezifischen Adsorbierbarkeiten wäre notwendig, um die von HERASYMENKO und ŠLENDYK beobachteten Abweichungen zwischen verschiedenen einwertigen Kationen (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*) zu deuten, die Rechnung ist aber ohne dem recht langwierig. [2]) GOUY, J. Physique (4) **9**, 459. 1910.

meter liegen[2]); bei der Rechnung machte ich von dem Wert $19 \cdot 10^{-6}$ Gebrauch. Weiterhin ist $T = 292$ und $D = 81$. Nach der Einführung dieser numerischen Werte erhalten wir:

$$z^2 + 1{\cdot}56 \cdot 10^{-2} z + [a - 0{\cdot}75 c_1 e^{-x} + 1{\cdot}59 \cdot 10^{-3} (\varphi - \zeta)] = 0. \qquad (15a)$$

Bei der Ausführung der Berechnung ist noch zu beachten, dass die Grösse φ in der Theorie von Stern und folglich in den Gleichungen (13), (15) und (15a) den Potentialabfall in der Doppelschicht, welcher von der Anwesenheit von Ionenladungen herrührt, bedeutet. Sind die φ-Werte, wie das in der Arbeit von Herasymenko und Šlendyk der Fall ist, einfach gegen eine normale Kalomelelektrode gemessen, so muss von diesen Werten noch das gegen dieselbe Elektrode gemessene Potential des Quecksilbers im kapillarelektrischen Maximum abgezogen werden. Dieses wurde gleich $-0{\cdot}5$ Volt gesetzt, also $\varphi = \varphi_k + 0{\cdot}5$. Das eingeklammerte Glied in der Gleichung (15a) enthält die zunächst unbekannten Grössen ζ und e^{-x}; man muss also bei der Auswertung von z von einem ungefähr abgeschätzten Wert von ζ ausgehen, diesen in (15a) einsetzen, dann z und nach (14) e^{-x} und ζ berechnen, letztere wieder in (15a) einführen usw. Ähnlich gestaltet sich die Rechnung auch für andere Säure—Salz-Gemische; in reinen Säurelösungen wird sie selbstverständlich viel einfacher.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, besteht keine streng quantitative Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung (12) und nach der Theorie von Stern berechneten ζ—log c-Kurven; dagegen bekommt man aus den Polarisationsmessungen den allgemeinen Gang und die Lage der Kurven durchaus richtig. Dies ist um so mehr bemerkenswert, als bei dieser Rechnung von keinen individuellen Konstanten Gebrauch gemacht wurde. Es scheint mir, dass dieses Resultat, welches eine Verknüpfung zweier bis jetzt ganz getrennter Gebiete der Elektrochemie ermöglicht, als eine Bestätigung der hier angestellten Überlegungen betrachtet werden kann. Die qualitative Analogie zwischen der Veränderung des Abscheidungspotentials und der kolloidchemischen Wirkung der Neutralsalze ist ausserordentlich frappant und wurde schon von Herasymenko und Šlendyk klar hervorgehoben: „Bemerkenswerterweise herrschen bei diesem Effekt der Neutralsalze auf die Wasserstoffüberspannung dieselben Verhältnisse wie bei der Flockung von negativen Kolloiden durch Elektrolytzusätze.“ Die Theorie, die Herasymenko und Šlendyk zur Deutung dieses Effekts vorschlagen, geht von der Vorstellung einer Adsorptionsbehinderung der $H^{\cdot}$-Ionen durch fremde Kationen im Sinne von

[2]) Vgl. S. 122, Anm. 1. Diese Messungen ergeben allerdings die totale Kapazität der Doppelschicht und nicht nur den Anteil, welcher auf die Helmholtzsche Schicht fällt; bei den hohen Konzentrationen (normale Lösungen), bei denen diese kapillarelektrischen Messungen ausgeführt wurden, sind aber beide Grössen kaum verschieden.

LANGMUIR aus; HERASYMENKO und ŠLENDYK nehmen an, dass die für die Adsorption der $H^{\cdot}$-Ionen verfügbaren Stellen der Oberfläche durch die fremden Kationen besetzt werden, wodurch die Zahl der $H^{\cdot}$-Ionen in der Oberflächenschicht verringert und die Überspannung vergrössert wird. Die Grundvorstellung dieser Theorie, die übrigens eine Berechnung des ζ-Wertes nicht ermöglicht, scheint mir physikalisch unhaltbar zu sein, denn, wie oben schon auseinandergesetzt wurde, kann in diesen Fällen von einer Sättigung der Oberfläche mit adsorbierten Ionen und also auch von einer merklichen Platzwegnahme keine Rede sein. In Wirklichkeit nimmt die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen in der Oberflächenschicht in Gegenwart eines Neutralsalzes ab, nicht weil ihnen jetzt eine kleinere Zahl freier Plätze zur Verfügung steht, sondern weil die elektrischen Ladungen der Metalloberfläche durch die Ladungen der hinzugesetzten Kationen abgeschirmt werden und die $H^{\cdot}$-Ionen folglich nicht mehr anziehen können.

Die Neutralsalzversuche erlauben auch gewisse Aussagen über die Anwendungsmöglichkeit der Theorie der Elektrolyse von GURNEY[1]) zu machen. GURNEY hat darauf hingewiesen, dass nach der Quantenmechanik die Entladung der Ionen nicht nur bei unmittelbarer Berührung mit der Kathode, sondern schon in einiger Entfernung durch Elektronensprung möglich ist. Die quantitative Durchrechnung dieser Vorstellung führt zu demselben Ausdruck für die Abhängigkeit des Abscheidungspotentials von der Stromstärke, welcher sich auch aus der Theorie von VOLMER ergibt, d. h. zu Gleichung (7). Zieht man in der Theorie von GURNEY den diffusen Bau der Doppelschicht in Betracht, so erhält man dementsprechend statt Gleichung (7) wiederum Gleichung (6a), nur ist jetzt der Wert von ζ, welcher in Gleichung (6a) eingeführt werden muss, nicht wie früher in einem dem Ionenradius $\frac{d}{2}$ gleichen Abstand von der Metalloberfläche zu nehmen, sondern in einem grösseren, den wir mit $y + \frac{d}{2}$ bezeichnen wollen. Hier bedeutet y die Entfernung zwischen der Ionenoberfläche und dem Metall im Moment des Elektronensprunges. Streng genommen handelt es sich dabei nur um einen Mittelwert, welcher von der Wahrscheinlichkeit der Elektronensprünge auf verschiedene Entfernungen abhängt; wir wollen aber der Einfachheit halber annehmen, dass alle Ionen in einer bestimmten Entfernung $y + \frac{d}{2}$ von der Metalloberfläche entladen werden. Nun ist nach der

[1]) GURNEY, Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 137. 1931.

Theorie der diffusen Doppelschicht die Abhängigkeit des ζ-Potentials von y leicht zu berechnen und der Vergleich mit den aus Polarisationsmessungen ermittelten ζ-Werten erlaubt eine Abschätzung des oberen Grenzwertes der Entfernung, die für die Elektronensprünge in Betracht kommen kann. Bezeichnen wir mit ζ_y das Potential in einer Ebene, welche von der Ebene der Ionenzentren der HELMHOLTZschen Schicht im Abstand y steht (also $\zeta_0 = \zeta$), so gilt nach GOUY[1]) für einen 1-1-wertigen Elektrolyten von der Konzentration c:

$$\zeta_y = -\frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{b+1}{b-1} e^{\frac{y}{l}} + 1 \right) : \left(\frac{b+1}{b-1} e^{\frac{y}{l}} - 1 \right) \qquad (16)$$

Hier ist b statt $e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$ und l statt $\frac{1}{2F}\sqrt{\frac{RTD}{2\pi c}}$ eingeführt. Setzt man in (16) die numerischen Werte für die Konstanten ein und beachtet, dass in einer 0·1 norm. Lösung ($c = 10^{-4}$) bei den Versuchsbedingungen von HERASYMENKO und ŠLENDYK $\zeta = -0·071$ und in einer 0·01 norm. ($c = 10^{-5}$) $\zeta = -0·128$ ist (vgl. Tabelle 2), so bekommt man für diese Konzentrationen die Ausdrücke

$$-\zeta_y = 0·116 \log(10^{4·5 \cdot 10^6 y + 0·217} + 1) : (10^{4·5 \cdot 10^6 y + 0·217} - 1) \qquad (16a)$$

und

$$-\zeta_y = 0·116 \log(10^{1·42 \cdot 10^6 y + 0·0682} + 1) : (10^{1·42 \cdot 10^6 y + 0·0682} - 1) \qquad (16b)$$

Die ζ_y-Werte, welche in Tabelle 3 angeführt sind, wurden von mir nach Gleichung (16a) und (16b) berechnet.

Tabelle 3.

Abfall des ζ-Potentials in der diffusen Doppelschicht.

0·1 norm. HCl		0·01 norm. HCl	
y	ζ_y	y	ζ_y
0	−0·071	0	−0·128
$1·0^{-8}$	−0·062	10^{-8}	−0·118
$3·10^{-8}$	−0·048	$3·10^{-8}$	−0·104
10^{-7}	−0·022	$5·10^{-8}$	−0·094
		10^{-7}	−0·073
		$2·10^{-7}$	−0·048

Nach Tabelle 2 (5. Reihe) liegt der untere Grenzwert für $-\zeta_y$ bei 0·063 in 0·1 norm. und bei 0·109 in 0·01 norm. HCl. Die Zusammenstellung dieser Zahlen mit denen der Tabelle 3 sollte uns zu dem Schluss führen, dass Elektronensprünge praktisch nicht mehr in Betracht kommen, wenn der Abstand zwischen der Ionenoberfläche und

[1]) GOUY, loc. cit.

dem Metall 1 bis $2 \cdot 10^{-8}$ cm übersteigt. Angesichts der vielen vereinfachenden Annahmen, welche der Rechnung zugrunde liegen, und der Unsicherheit der experimentellen Daten, möchte ich allerdings diesem quantitativen Schluss keinen allzu grossen Wert beilegen[1]). Es ist aber interessant festzustellen, dass Gleichung (12) unter Hinzuziehung der Theorie der Doppelschicht wenigstens prinzipiell die Abschätzung des Abstands zwischen Ionenoberfläche und Metall im Moment der Ionenentladung gestattet.

Zusammenfassung.

Die Berücksichtigung der Potentialverteilung in der Doppelschicht in der Theorie der Wasserstoffüberspannung führt zu folgender Beziehung zwischen Abscheidungspotential φ, Stromstärke i und elektrokinetischem ζ-Potential:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln[H^{\cdot}] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const.}$$

Geht man von der Theorie von HEYROVSKY und nicht von der von ERDEY-GRUZ und VOLMER aus, so ist der Faktor $\frac{2RT}{F}$ vor $\ln i$ durch $\frac{RT}{F}$ zu ersetzen. Diese Gleichung, welche bei konstantem $[H^{\cdot}]$ und i in die einfache Beziehung

$$\varphi + \zeta = \text{const}$$

übergeht, ermöglicht eine Berechnung des elektrokinetischen Potentials aus Polarisationsmessungen. Derartige Rechnungen wurden an Hand der Versuchsresultate von HERASYMENKO und ŠLENDYK über den Einfluss der Neutralsalze auf die Wasserstoffüberspannung durchgeführt und die erhaltenen Daten mit den Werten des ζ-Potentials verglichen, welche sich nach der STERNschen Theorie der Doppelschicht ermitteln lassen. Die Resultate dieser Zusammenstellung werden durch Fig. 1 illustriert.

[1]) Insbesondere würde man zu ganz anderen Resultaten gelangen, wenn man von den ζ-Werten ausgehen würde, welche die Polarisationmsessungen bei niedrigeren Konzentrationen der Säure ergeben (0·001 und 0·0001 norm.). Ich glaube aber, dass die bei höheren Konzentrationen ausgeführten Versuche grösseres Vertrauen verdienen.

Moskau, KARPOW-Institut für physikalische Chemie.
Januar 1933.

Beitrag zur Nernst-Theorie der Assoziation starker Elektrolyte.

Von

Johannes Zirkler.

(Eingegangen am 11. 1. 33.)

Die mittlere Dissoziationswärme von NH_4NO_3 und $CsNO_3$ wird berechnet und ein Vergleich der wahren Assoziationsgrade durchgeführt, die sich einerseits aus der Leitfähigkeit, andrerseits aus zum Teil neusten osmotischen Messungen ergeben; die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen sind berücksichtigt.

Im folgenden soll geprüft werden, inwieweit die Vorstellung Nernsts, dass das Auftreten negativer Verdünnungswärmen mit Ionenassoziation verknüpft ist, an NH_4NO_3 sowohl wie bei $CsNO_3$ harmonische Resultate ergibt.

Zur Berechnung der wahren Assoziationsgrade $1-\alpha$ der folgenden Tabelle wurde die empirische Formel[1]):

$$(T_{\text{const}})\ \frac{\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{\text{Elektrolyt}}}{(1-\alpha)\,\text{Elektrolyt}} = \frac{\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{KNO_3}}{(1-\alpha)\,KNO_3}$$

verwendet; die Λ-Werte entstammen den International Critical Tables.

Elektrolyt	Konzentration Mol/Liter	$\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)\cdot 100$ 0°	18°	25°	Dissoz.-Wärme cal/Mol	$1-\alpha_0$	$1-\alpha_{18}$	$1-\alpha_{25}$
KNO_3	0·2	20·13	20·15	20·49	—	0·133	0·098	0·088
	0·1	15·07	15·25	15·38	—	0·085	0·061	0·054
	0·05	10·97	11·15	11·33	—	0·052	0·037	0·033
NH_4NO_3	0·2	16·2	—	17·68	− 2650	0·107	—	0·076
	0·1	12·75	—	13·52	− 3098	0·072	—	0·047
	0·05	9·69	—	9·86	− 3305	0·046	—	0·028
$CsNO_3$	0·2	20·75	21·43	liegen keine Messungen vor	− 3086	0·138	0·104	
	0·1	15·89	16·48		− 3173	0·090	0·066	
	0·05	11·77	12·08		− 3143	0·055	0·040	

[1]) Näheres siehe Z. physikal. Ch. (A) **163**, 1. 1932 (Verfasser). Die Formel scheint sich auch für Elektrolyte ungleicher Ionenbeweglichkeiten zu bewähren; so findet man mit ihr, dass HCl bei 18° 0·1 norm. zu etwa 3% assoziiert ist, im qualitativen Einklang mit Fajans' refraktometrischen Ergebnissen, denen zufolge 0·01 norm. HCl ungefähr 0·01% undissoziierte Moleküle enthalten soll (Trans. Farad. Soc. **23**, 376. 1927). Auch für HJO_3 und H_2SO_4 liefert dieses Rechenverfahren Werte, die sich durchaus dem abnormen Verhalten der Leitfähigkeitskurven dieser Salze anpassen. Darüber soll später berichtet werden.

Landolt-Börnstein und eigenen Messungen, während die Assoziationsgrade der Standardelektrolyten KNO_3 aus Naudes Messungen des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Aktivität sich ergeben.

Für KNO_3 sowohl wie für NH_4NO_3 liegen präzise kryoskopische Daten neuester Zeit vor, so dass sich die Berechtigung des Rechenverfahrens auf diesem völlig verschiedenen Weg erweisen muss.

Subtrahiert man nämlich von den scheinbaren Assoziationsgraden $1-\alpha_0'$ von KNO_3, die sich aus Scatchards[1]) osmotischen Messungen ergeben, seine wahren Assoziationsgrade $1-\alpha$, so erhält man den Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen auf den osmotischen Druck (Debye-Effekt); diese letzte Grösse, von den $1-\alpha_0'$ Scatchards für NH_4NO_3 subtrahiert, muss den Assoziationsgrad ergeben, wenn der interionische Effekt für beide gleich gesetzt werden darf:

KNO_3	0·2 norm.	0·1 norm.	0·05 norm.
$1-\alpha_0'$	0·286	0·207	0·150
$-(1-\alpha_0)$ aus Verdünnungswärmen	0·133	0·085	0·052
(Debye-Effekt) . . .	0·153	0·122	0·098
NH_4NO_3			
$1-\alpha_0'$	0·231	0·182	0·143
$-$ (Debye-Effekt) .	0·153	0·122	0·098
$1-\alpha_0$	0·078	0·060	0·045
$1-\alpha_0$ (aus Leitfähigkeit)	0·107	0·072	0·046

Was $CsNO_3$ anlangt, so wäre nach demselben Verfahren unter Verwendung der älteren Gefrierdaten von Roth[2]): $1-\alpha_0 = 0·112$ gegen 0·090 der Leitfähigkeit für 0·1 norm.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Hydratationstendenz des $NH_4^{\cdot}$ grösser ist als vom $K^{\cdot}$, der Debye-Effekt von NH_4NO_3 offenbar etwas kleiner als derjenige von KNO_3 sein wird, so darf man die Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte mit den entsprechenden osmotischen eine gute nennen. Zumindest kann gesagt werden, dass ein Fehler in der Theorie sich sichtlicher bemerkbar machen müsste.

Mangels empirischer Daten über den interionischen Effekt von NH_4NO_3 habe ich zur Berechnung seiner Verdünnungswärme sowie

[1]) Scatchard, J. Am. chem. Soc. **54**, 2676ff. 1932. [2]) Roth in Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen.

derjenigen von $CsNO_3$ den aus LANGES Messungen an KNO_3 abgeleiteten verwendet und erhalte folgende integrale Verdünnungswärmen:

0·1 norm. 25° NH_4NO_3: — 65 cal/Mol[1],
0·1 norm. 18° $CsNO_3$: —152 ,,

Dass sich $CsNO_3$ in dieser Beziehung ähnlich wie KNO_3 verhält, haben schon RICHARDS und ROWE[2]) bei ihren Messungen beobachtet: diese Forscher stellten fest, dass im allgemeinen die Chloride einen stärker positiven Effekt[3]) als die Nitrate aufweisen, und sprechen interessanterweise schon damals von der Möglichkeit einer Beziehung zwischen dem Verhalten der Verdünnungswärmen starker Salze und ihrem Dissoziationsgrad.

Dass ferner unter den Alkalisalzen $CsNO_3$ die stärkste Rotverschiebung im Absorptionsspektrum aufweist, sich andererseits nach unseren Rechnungen stärker assoziiert als KNO_3 ergibt, kann eine Stütze für die Erklärungsmöglichkeit dieses Effekts im Sinne von Komplexbildung sein; man wird sich weiter vor Augen halten, dass gerade die Nitrate Abweichungen von der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Geraden der Leitfähigkeit aufweisen, die ebenfalls im Sinne von Assoziation gedeutet werden können.

Abschliessend möchte ich auf ein interessantes Verhalten des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von $Ba(NO_3)_2$ hinweisen, das nach den Messungen von LANGE und Mitarbeitern[4]) stark negative

[1]) Die negativen Verdünnungswärmen von NH_4NO_3 werden in der Kalorimetrie zur Kompensierung positiver Wärmemengen benutzt. [2]) RICHARDS und ROWE, J. Am. chem. Soc. **43**, 770ff. 1921. [3]) In dem Nichtauftreten negativer Verdünnungswärmen bei höheren Konzentrationen im Gegensatz zum Nitrat sieht PLAKE (Z. physikal. Ch. (A) **162**, 257ff. 1932) ein wesentliches Merkmal dafür, dass $CaCl_2$ völlig dissoziiert ist. Für die Beurteilung dieser Frage kann folgender Umstand von Wert sein: Die integralen Verdünnungswärmen von KCl und KNO_3 0·1 norm. unterscheiden sich bei 25° nach den Messungen von LANGE und Mitarbeitern um 117; verdünnt man ihre 0·1 norm. Lösungen auf das 50fache, so beträgt diese Differenz zwischen $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ bei allerdings $\sim$ 20° nach den Messungen PLAKES 148; die angenäherte Gleichheit dieser Differenzen könnte darauf hinweisen, für die positiveren Wärmetönungen der Chloride die stärker hydrophile Neigung der Cl'-Ionen verantwortlich zu machen, indem der Vorgang der Wasserbindung für das abdissoziierende Cl'-Ion einen stärkeren Wärmeeffekt als für die NO_3'-Ionen hervorruft, und so den negativen Dissoziationsanteil überlagern kann. Für eine Erklärung in dieser Richtung spräche schliesslich auch der auffallend hohe Temperaturkoeffizient der Verdünnungswärme. [4]) LANGE und Mitarbeiter, siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, neuester Ergänzungsband.

Verdünnungswärme zeigt; aus den Leitfähigkeitsdaten der Literatur berechnet, beträgt dieser Koeffizient in Bruchteilen der Leitfähigkeit bei 13° ausgedrückt:

$$0{\cdot}001 \text{ norm.}: 239 \cdot 10^{-4},$$
$$0{\cdot}1 \text{ norm.}: 245 \cdot 10^{-4}. \downarrow$$

Vergleicht man die entsprechenden Werte anderer Elektrolyte[1]), so verhält sich $Ba(NO_3)_2$ in erhöhtem Masse wie das assoziierte $TlNO_3$; offenbar überlagert der Vorgang der Assoziation denjenigen der Hydratation.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe gebührt mein aufrichtiger Dank, dass mir die Beschäftigung mit diesem Problem ermöglicht ist.

[1]) Z. Physik **69**, 519ff. 1931.

Bücherschau.

Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Herausgegeben von Max Le Blanc. Bd. I. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis brosch. M. 28.50, geb. M. 30.—.

Bei der Übertragung der Ergebnisse des Kleinversuchs in den Betrieb tauchen eine Reihe von Fragen auf, die mit den physikalischen Eigenschaften des Rohmaterials und der Zwischenprodukte im Zusammenhang stehen. Der Verteilungszustand, die thermischen Eigenschaften, die Zeit, die notwendig ist, um grosse Mengen Material zur Reaktion zu bringen, anzuwärmen oder abzukühlen oder zwischen einzelnen Teiloperationen zu transportieren, das Mengenverhältnis zwischen der zu bearbeitenden Substanz und z. B. dem Waschwasser — lauter Umstände, die bei Versuchen mit einigen Gramm gar keine Rolle spielen, entscheiden häufig über die chemische und ökonomische Durchführbarkeit eines Verfahrens.

Aus diesem Gedankengang entstand der Plan, eine Technologie der verschiedensten Industriezweige herauszugeben, die, abweichend von den bisherigen, weniger das Maschinelle in den Vordergrund stellt, sondern die physikalischen und chemisch-physikalischen Vorgänge, durch die ja sekundär die maschinellen Einrichtungen bedingt werden.

Unter Mitarbeit von R. Heinze (Neuere Verfahren zur Veredlung von Brennstoffen), E. Maurer und W. Bischof (Zur physikalischen Chemie der Manganreaktion bei der Stahlherstellung, ihre Beeinflussung durch Bad und Schlacke), F. Bergius (Die Herstellung von Zucker aus Holz und ähnlichen Naturstoffen), M. Kröger und M. Le Blanc (Grundlagen und Grenzen der elastischen Eigenschaften des Kautschuks und der kautschukähnlichen Stoffe) und S. Valentiner (Moderne Probleme in der Erz- und Kohlenaufbereitung) ist der erste Band der „Ergebnisse“ erschienen, dem jährlich je ein weiterer Band folgen soll.

Die einzelnen Kapitel dieses vorliegenden Bandes stehen in keinem Zusammenhang miteinander, doch werden viele Fragen, die darin behandelt werden, ganz allgemeines Interesse erwecken, da die neuesten Erfahrungen und modernsten Ausführungen, zum Teil erstmalig zusammenfassend (es sei nur auf die Verwendungsmöglichkeit überkonzentrierter Salzsäure bei der Holzverzuckerung im Grossbetrieb hingewiesen) wiedergegeben sind.

So wird sich für viele und auch vielseitig Anregung ergeben. *Mark.*

Die künstlichen Kohlen, von K. Arndt. 2. Aufl. 336 Seiten mit 365 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1932. Preis geb. M. 38.—.

Ein breit angelegtes, gut ausgestattetes Buch, wertvoll für jeden, der sich mit der Herstellung oder dem Gebrauch künstlicher Kohlen zu befassen hat. Eingehend werden die Rohstoffe und ihre Verwertung, die Eigenschaften der verschiedenen Fertigprodukte und die Prüfung dieser behandelt — so gründlich, dass z. B. selbst dem Instrumentarium für die mikroskopische Prüfung und dessen Behandlung etwa 16 Seiten gewidmet sind. Überall ist der Verfasser bemüht, die Beobachtungen und Erfahrungen, welche er als Gutachter in der Industrie künstlicher Kohlen zu sammeln Gelegenheit gehabt hat, und welche er an einigen Stellen durch experimentelle Untersuchungen ergänzt hat, zum Nutzen des Lesers zu verwenden.

Ruff.

Elektronentheorie der Metalle, von R. PEIERLS. (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XI.) Julius Springer, Berlin 1932.

Die Elektronentheorie der Metalle ist nach den ersten bahnbrechenden Vorstössen von SOMMERFELD bzw. PAULI im Verlauf ihrer weiteren Entwicklung der letzten Jahre etwas in den ungerechten Verruf geraten, dass die Länge ihrer mathematischen Formeln und Beweise in keiner Proportion zu ihren Resultaten stände. Jedenfalls war es dem Aussenstehenden nicht leicht, sich über die Bedeutung der gemachten Ansätze ein Urteil zu bilden, denn die zugrunde gelegten Näherungsannahmen und Modellvorstellungen gingen in einer schwer zu durchschauenden Weise in die Ableitungen und Resultate ein. Der Artikel von PEIERLS sucht in dankenswerter Weise diesem Notstand abzuhelfen; er stellt sich die Aufgabe, vor allem die Berechtigung und Tragweite der verschiedenen Näherungsmethoden sowie den Geltungsbereich der theoretischen Aussagen möglichst klar darzustellen.

Zweifellos ist durch den Artikel ein erheblicher Fortschritt an Übersichtlichkeit der Ableitungen und Klarstellung des gegenwärtigen Standes der Dinge erzielt; er begrenzt sich seinen Umfang durch das, was sich mit Hilfe des einfachen BLOCHschen Metallmodells (ungekoppelte Elektronen im dreifach periodischen Potentialfeld) erfassen lässt: elektrische und thermische Leitfähigkeit, THOMSON-, PELTIER-, HALL-Effekt. Ausserdem natürlich die bereits „klassisch" gewordenen Ergebnisse, die unmittelbar aus der Anwendung der FERMIschen Statistik auf das Elektronengas resultieren, wie spezifische Wärme, Restparamagnetismus, Kontaktpotential, Glühelektronenemission und anderes. Die von HEISENBERG, BLOCH u.a. diskutierten komplizierteren Modelle des Metalls, welche vor allem zur Erklärung des Ferromagnetismus herangezogen wurden, blieben ausserhalb der Betrachtung — insofern vielleicht berechtigt, als diese Anwendungen der Metallelektronentheorie in höherem Masse noch als problematisch oder jedenfalls provisorisch zu betrachten sind, aber doch bedauerlich, denn gerade bei einer Konfrontierung mit anderen Möglichkeiten wäre die beabsichtigte Klärung der zugrunde gelegten Annahmen und Modellvorstellungen und ihrer Kompetenzgrenzen wohl noch eindringlicher ausgefallen. Die Darstellung liest sich leicht, in ihrer knappen Diktion ist sie ein kleines Kunstwerk.

London.

Chemie der Zemente (Chemie der hydraulischen Bindemittel), von Dr. K. E. DORSCH. 277 Seiten mit 48 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 23.50, geb. M. 25.—.

Der Verfasser hat den Versuch unternommen, die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der hydraulischen Bindemittel kritisch zu sichten und einheitlich zusammenzufassen. Der Versuch darf als geglückt bezeichnet werden.

Das Buch ist für Chemiker, Bauingenieure und Techniker geschrieben. Hieraus ergeben sich naturgemäss gewisse Schwierigkeiten für die Darstellung, weil viele Begriffe, die wohl dem Chemiker, nicht aber dem Bauingenieur geläufig sind, und umgekehrt, eingehend zergliedert und manchmal zum Teil auf Kosten der exakten Genauigkeit vergröbert werden mussten. Man begegnet dergleichen Schwierigkeiten immer da, wo ein wissenschaftlicher Stoff für Leser mit verschiedenen Ausbildungswegen dargestellt werden soll. Die Aufgabe ist für den vorliegenden Fall mit erfreulicher Klarheit gelöst worden. Dies zeigt sich besonders auch im allgemeinen

Teil des Buches, der sich mit der Darstellung phasentheoretischer und kristalloptischer Begriffe befasst. Er enthält eine grosse Zahl wichtiger tabellarischer Zusammenstellungen, die für denjenigen Zementchemiker ein unentbehrliches Hilfsmittel bedeuten, der sich eingehender mit diesen Dingen beschäftigen muss. Die kurzen Abhandlungen über die röntgenspektroskopischen Methoden in der Zementchemie und über kolloidchemische Grundbegriffe führen in gedrängter Form in diese Forschungsgebiete soweit ein, wie es für das Verständnis der in dem Buche dargestellten Forschungsergebnisse notwendig ist. Der Verfasser verweist für ein spezielleres Studium in zahlreichen Literaturangaben auf die einschlägigen Werke.

Der spezielle Teil bringt eine gute und ausführliche Darstellung der Ein- und Mehrstoffsysteme Kalk—Tonerde—Kieselsäure, die durch schematische Zeichnungen erläutert werden. Für den Praktiker sind besonders wichtig und erwünscht die Abschnitte über die hochwertigen Zemente, den Trass und die Tonerdezemente, vor allem über das Abbinden, das Erhärten und die Korrosion der Zemente, für die eine Darstellung in einem solchen Rahmen bisher durchaus fehlte.

Der Verlag hat sich durch die Herausgabe dieses für die Theorie und Praxis gleich brauchbaren und mit vortrefflichen Abbildungen versehenen Buches ein Verdienst erworben. *Paul Askenasy.*

Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, von H. Schenck. Bd. I: Die chemisch-metallurgischen Reaktionen und ihre Gesetze. 306 Seiten mit 162 Figuren im Text und 1 Tafel. Julius Springer, Berlin 1932. Preis geb. M. 28.50.

Wir stehen im Beginn einer Entwicklung, in der man versucht, die bisher empirisch-technologisch geschaffenen Metallerzeugungsprozesse durch Heranziehung physikalisch-chemischer Methoden zu fördern. Die Anregung hierzu stammt in erster Linie aus der Beobachtung, wie stark die Verfahren der Verarbeitung und Vergütung der fertigen Metalle durch solche Methoden verbessert worden sind. Am meisten entwickelt nach dieser Richtung ist die Metallurgie des Eisens und Stahls. Der vorliegende erste Band des Werkes von H. Schenck gibt zunächst die allgemeinen Grundlagen der physikalisch-chemischen Metallurgie und geht dann auf die physikalisch-chemischen Daten der für die Metallurgie des Eisens in Betracht kommenden Systeme ein.

Im allgemeinen Teil ist die breite, von der Empirie an Einzelsystemen ausgehende Darstellung als zweckmässig hervorzuheben, da ein Leserkreis in Aussicht genommen ist, der vielleicht schon längere Zeit nicht mehr mit der physikalisch-chemischen Reaktionslehre in Verbindung gewesen ist. Zwar muss naturgemäss die methodische Schärfe bei dieser Art der Darstellung etwas zurücktreten, doch wird die Erinnerung an grundsätzlich wichtige Punkte immer wieder wachgerufen.

Z. B. wird erfreulicherweise häufig darauf hingewiesen, dass die Klärung der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf kondensierte Systeme erst auf dem Wege ist, dass die Verwendung einfacher Molekulargewichte und Konzentrationsmassstäbe im flüssigen Zustand der Begründung und besonderen Überlegung bedarf. Die Betonung dieser Gesichtspunkte ist für die wissenschaftliche Entwicklung der Metallurgie von grundlegender Bedeutung, da nur unter ihrer Berücksichtigung eine wirkliche Fehlerkritik und damit eine Erkenntnis der tatsächlichen Verhältnisse möglich ist, wie der Unterzeichnete mehrfach auseinandergesetzt hat.

Verhältnismässig wenig behandelt werden die experimentellen Verfahren, eine kurze Besprechung wäre aber wohl zweckmässig, da gerade der im Betrieb stehende Hüttenmann das Bedürfnis haben wird, zu erfahren, wie die Zahlen des Experiments erhalten werden. Ausserdem ist dies auch wichtig für eine richtige Einschätzung des Zahlenmaterials in obengenanntem Sinne.

Der zweite Teil gibt eine ausgezeichnete Zusammenstellung der über die verschiedenen Systeme vorliegenden Zahlen und Diagramme.

Das vorliegende Werk wird zu den unentbehrlichen Hilfsmitteln für jeden gehören, der sich für die Weiterentwicklung der metallurgischen Verfahren interessiert und daran arbeitet. *Sauerwald.*

Der bildsame Zustand der Werkstoffe, von A. Nádai. VIII und 171 Seiten mit 298 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin. Preis brosch. M. 13.50, geb. M. 14.85.

Während die Elastizitätstheorie zu dem seit langem gesicherten Bestand der Mechanik gehört, ist die Lehre von der Plastizität erst im Laufe des letzten Jahrzehnts einer ausführlicheren theoretischen Untersuchung unterzogen worden, wobei gleichzeitig das experimentelle Material erheblich bereichert wurde. Von diesem Gesichtspunkt aus und wegen der grossen Bedeutung, die die bildsamen Formänderungen, insbesondere der Metalle, für viele Zweige der Industrie besitzen, ist das Erscheinen der vorliegenden zusammenfassenden Darstellung sehr zu begrüssen. Dies gilt um so mehr, als sie aus der Feder eines Gelehrten stammt, der selbst an der neuesten Entwicklung auf diesem Gebiet regsten Anteil genommen hat. Die ganze Darstellung ist in theoretischer Hinsicht — von den grundlegenden Begriffen der Elastizitätslehre ausgehend — sehr geschickt aufgebaut und reich an experimentellem Material, vor allem an wundervollen Photographien von Fliessfiguren.

Zur Einführung in den derzeitigen Stand dieses interessanten und wichtigen Gebiets kann die Schrift wärmstens empfohlen werden. *L. Schiller.*

Lehrbuch der Glasbläserei, von Carl Woytacek. 2. Aufl. 319 Seiten. Julius Springer, Berlin 1932. Preis geb. M. 22.50.

Die berufliche Tätigkeit als Lehrer für Glasbläserei und Glastechnik befähigt den Verfasser besonders, das vorliegende Buch zu bringen, das zweifellos für den Interessenten von grossem Nutzen ist.

Die sehr genaue Beschreibung der grundlegenden Bedingungen des Glasblasens, der einzelnen Arbeitsgänge und die Hinweise auf eventuelle Fehler, die dem Anfänger immer wieder unterlaufen, werden sicherlich den eifrig Übenden trotz der wenigen primitiven, hier anwendbaren Werkzeuge zu befriedigenden Leistungen führen. Auch der in der Kunst Fortgeschrittene findet in den weiteren Abschnitten, die eine Anzahl der in der Wissenschaft und Technik angewandten Instrumente behandeln, jede gewünschte Anleitung über ihre Herstellung und Bedienung.

Wenn auch für den Fachmann einige der empfohlenen Arbeitsmethoden als überholt gelten müssen (Schleifen mit Öl und andere) und nur wenige Kniffe, die der Berufsglasbläser ja so zahlreich anwendet, offenbart werden, so kann dies doch den Wert des Buches, das ja in erster Linie für den Nichtfachmann bestimmt ist, nicht beeinträchtigen. *Hanff.*

Gerbereichemisches Taschenbuch (Vagda-Kalender). Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. XVI und 325 Seiten mit 69 Figuren und zahlreichen Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932. Preis geb. M. 10.—.

Für jeden, der die neue Ausgabe des Gerbereichemischen Taschenbuches gelesen hat, wird kein Zweifel darüber bestehen, dass die am Schluss des Vorworts ausgesprochene Hoffnung — das Taschenbuch möge auch in seiner dritten Form die alten Freunde behalten und sich neue erwerben — sich voll und ganz erfüllen wird. Die schnelle Entwicklung der für die Gerbereichemie wichtigen Arbeitsmethoden in den letzten vier Jahren hat eine Ergänzung und Neubearbeitung des Vagda-Kalenders notwendig gemacht. Diese Aufgabe ist von E. Stiasny, A. Küntzel, C. Riess und K. Wolf in vorbildlicher Weise gelöst worden, indem für die Ergänzung des Werkes von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden alle die Verbesserungen und Vorschriften aufgenommen wurden, die sich bewährt haben und die eine weitere Verbreitung in der Praxis verdienen. Gänzlich umgearbeitet und ausführlicher behandelt als bisher ist das Kapitel über die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bestimmungsmethoden. Hier findet man nicht nur die verschiedenen neueren colorimetrischen und elektrometrischen Messungsverfahren beschrieben, sondern es wird auch, was für den Praktiker besonders wichtig ist, auf die Fehler, die bei der Untersuchung von Gerbbrühen durch die Anwesenheit von Salz, Eiweiss usw. entstehen können, hingewiesen. Ganz erheblich umgestaltet und neueren Erfahrungen angepasst ist ferner der Abschnitt über die Untersuchung der Beizpräparate. Auch die qualitative Gerbstoffanalyse ist durch die Aufnahme verschiedener neuer Verfahren erweitert worden. In der quantitativen Gerbstoffanalyse werden die neuen Vorschriften nach den Beschlüssen der Basler Konferenz vom September 1931 gebracht. Die Untersuchung der Chrombrühen wurde unter anderen durch die Feiglsche Methode zur Bestimmung von Chrom in gebrauchten Brühen sowie durch die Bestimmung des Verolungsgrades bereichert. Ganz besonders zu erwähnen ist die physikalische Lederprüfung, die in den letzten Jahren erheblich gefördert worden ist. In diesem Abschnitt kann sich nicht nur der Gerbereichemiker, sondern jeder, der mit Leder überhaupt zu tun hat, über die wichtigsten Methoden und Apparate, die zur mechanischen und physikalischen Untersuchung des Leders dienen, orientieren. Auch die mikroskopische Lederuntersuchung, die mehr und mehr Beachtung verdient, ist neu bearbeitet und an Hand der neuesten Fortschritte umgestaltet worden. Die Analyse der Öle und Fette wurde ebenfalls völlig neu gefasst. Vollkommen neu und erstmalig aufgenommen wurde im Schlusskapitel die Untersuchung der Appreturmittel und Deckfarben.

In seiner kurzen klaren Form ist das Taschenbuch für jeden, der sich mit den analytischen, gerbereichemischen Arbeitsmethoden vertraut machen will, ein wertvolles, zuverlässiges und unentbehrliches Hilfsmittel. Sehr angenehm ist es auch, dass der gerbereitechnischen Fragen etwas ferner stehende Chemiker in der neuen Auflage durch kurze einleitende Hinweise darüber unterrichtet wird, welche Anforderungen der Gerber an die wichtigsten Hilfsmittel, wie Wasser, Kalk, Gerbmittel usw. zu stellen hat. Der Verlag hat wieder in gewohnter Weise für eine gute Ausstattung des Taschenbuches Sorge getragen. *A. Miekeley.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 400, Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 9. S. 3080 bis 3291. KURT ALDER, Die Methoden der Dien-synthese. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1933.) M. 13.50.

BODE, H. und LUDWIG, H., Experimentelle Einführung in das Wesen organisch-chemischer Reaktionen. 48 Seiten. (F. Deuticke, Leipzig und Wien 1933.) M. 1.50.

British Chemicals and their Manufacturers. 429 Seiten. (Association of british Chemical Manufacturers 1933.) Gratis.

DRUCKER, C. und PROSKAUER, E., Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Bd. II. 481 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 15.—, Lw. M. 17.—.

EUCKEN-JAKOB, Der Chemie-Ingenieur, Bd. I, 1. Teil: Hydrodynamische Materialbewegung, Wärmeschutz und Wärmeaustausch. 539 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 52.—, geb. M. 54.—.

GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXII, 1: Elektronen, Atome, Ionen. 492 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) Brosch. M. 42.—, geb. M. 44.70.

GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXII, 2: Negative und positive Strahlen. 364 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) Brosch. M. 32.—, geb. M. 34.70.

GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIII, 1: Quantenhafte Ausstrahlung. 373 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1933.) Brosch. M. 32.—, geb. M. 34.70.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 30: Barium. S. 1 bis 390. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1932.) M. 64.—, Subskr.-Preis M. 56.—.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 59: Eisen, Teil A, Lieferung 4. S. 587 bis 846. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1932.) M. 41, Subskr.-Preis M. 35.50.

HÖLZEL, FRANZ, Anleitung zur Massanalyse. 141 Seiten. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.) M. 4.—.

JORDAN, PASCUAL, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Die Wissenschaft, Bd. 87, Herausgeber Prof. WESTPHAL. 110 Seiten. (Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1933.) Brosch. M. 6.80, geb. M. 8.20.

MASON, T. N. und TIDESWELL, F. V., Gob-Fires, Bd. I: Explosions in Sealed-off Areas in Non-Gassy Seams. Safety in Mines Research Board Paper, Nr. 75. 30 Seiten. Majesty's Stationery Office, London 1933.) 1 s net.

MASON, T. N. und TIDESWELL, F. V., Gob-Fires, Bd. II: The Revival of Heatings by Inleakage of Air. Safety in Mines Research Board Paper, Nr. 76. 19 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1933.) 6 d net.

MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. IV, 3. Teil: Elektrische Eigenschaften und Wirkungen der Elementarteilchen der Materie. 828 Seiten. (Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1933.) Brosch. M. 54.—, geb. M. 58.—.

NEUBURGER, M. C., Kristallchemie der anorganischen Verbindungen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Herausgeber Prof. GROSSMANN, Neue Folge, Heft 17. 115 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) M. 9.70.

NORD-WEIDENHAGEN, Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. II. 358 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 28.—, geb. M. 30.—.

OSTWALD, WO., Filme und Fäden. IX. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. LXI, Heft 2. S. 130 bis 312. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.) M. 12.—.

v. PHILIPSBORN, H., Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. 310 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 26.50, geb. M. 28.—.

The British Chemical Plant Manufacturers' Association. Official Directory of Members 1933. (Association of british Chemical Manufacturers.)

THOMAS, T. S. E., The Pressures Produced by the Striking of Momentary Arcs in closed Vessels. Safety in Mines Research Board Papers, Nr. 77. 16 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1933.) 6 d net.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von H. v. WARTENBERG und K. HANISCH „Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff" Z. physikal. Ch. (A) **161**, 463. 1932 ist folgendes zu berichtigen:

In der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit ist das Gewicht des flüssigen Chlors auf Vakuum reduziert. Genauere Überlegungen und eine freundliche Auskunft von Herrn HÖNIGSCHMID haben gezeigt, dass diese Korrektion nicht richtig ist, da sich der Auftrieb des Apparats nicht änderte. Die angegebenen Chlorgewichte sind daher um 0·66$^0/_{00}$ zu gross, die molare Bildungswärme um den gleichen Betrag zu klein. Aus unseren Messungen folgt also richtiger:

$$^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl + 21900 \pm 10.$$

Danzig, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.